

MIKROCHEMIE

Internationale Zeitschrift für deren Gesamtgebiet

Offizielles Organ der MICROCHEMICAL SOCIETY (USA. und Canada)

Redigiert von

F. EMICH, Graz / A. FRIEDRICH, Wien / J. GANGL, Wien / J. KISSER, Wien / H. LIEB, Graz
J. LINDNER, Innsbruck / H. MOLISCH, Wien / F. PREGL †, Graz
A. A. BENEDETTI-PICHLER, New York, English Editor

Unter Mitwirkung von

E. Abderhalden-Halle, H. K. Aiber-Philadelphia, Y. Asahina-Tokio, G. Barger-Edinburgh, R. Berg-Königsberg, G. Bertrand-Paris, W. Biltz-Hannover, E. M. Chamot-Ithaca, Ch. Clierman-Genève, A. Dadieu-Graz, G. Denigès-Bordeaux, J. Donau-Graz, J. Dubský-Brno, R. Eder-Zürich, S. Edlbacher-Basel, E. Eegriwe-Riga, R. Ehrenberg-Göttingen, H. v. Euler-Stockholm, F. K. v. Faber-München, Th. v. Fellenberg-Bern, R. Fischer-Innsbruck, B. Flaschenträger-Zürich, F. Fuhrmann-Graz, M. Furter-Zürich, W. Gellmann-Hannover, J. Glckhorn-Prag, G. Gorbach-Graz, W. C. de Graaf-Utrecht, F. Grassner-Ludwigshafen a. Rh., H. Gravesteln-Delft, R. Grengg-Wien, E. Grünsteid-Wien, M. Haltinger-Wien, F. Haurowitz-Prag, K. Heller-Prag, F. Heruler-Innsbruck, J. Heyrovsky-Praha, L. van Itallie-Leiden, H. Jansch-Wien, S. Kakiuchi-Tokio, J. Kendall-Edinburgh, G. Klein-Heidelberg, F. Knoop-Tübingen, J. Knop-Brno, L. Kofler-Innsbruck, J. M. Kolthoff-Minneapolis, A. S. Komarowsky-Odessa, A. Lacourt-Bruxelles, R. Lucas-Ludwigshafen a. Rh., G. Lunde-Stavanger, K. L. Mailaroif-Moskau, H. Mark-Wien, A. Martini-Rosario, J. W. Mathews-London, A. Miotati-Padova, R. Montequi-Santiago de Compostella, M. Nicloux-Strasbourg, J. B. Niederi-New York, W. Nonnenbruch-Prag, F. Paneth-London, J. K. Parnas-Lemberg, V. Patzelt-Wien, W. Pauli-Wien, E. Philipp-Innsbruck, P. Pratesi-Bologna, D. Prianišnikow-Moskau, F. Rappaport-Wien, K. Rast-Leverkusen, F. E. Raurich-Sas-Madrid, E. Reichel-Leoben, F. Reuter-Wien, L. Rosenthaler-Bern, O. Ruff-Breslau, K. Scharer-Oiessen, H. Schmalz-Hamburg, E. Schmitz-Breslau, N. Schoorl-Utrecht, F. Schulz-Jena, C. Schwarz-Wien, Y. Shibata-Tokio, H. Siedentopf-Jena, E. v. Skramlik-Jena, D. D. van Slyke-New York, A. Soltys-Graz, E. Späth-Wien, E. Starkenstein-Prag, Z. Stary-Prag, M. Steiner-Stuttgart, W. Stepp-München, A. Stock-Karlsruhe, K. Thomas-Leipzig, A. Tschermak-Seysenegg-Prag, A. Tschirch-Bern, C. Urbach-Prag, A. Viehoever-Philadelphia, P. Wenger-Genève, C. Weygand-Leipzig, S. W. Winkler-Budapest, H. Winterstein-Istanbul, O. Wintersteiner-New York, M. K. Zacherl-Graz, F. Zaribulcky-Wien, R. Zeynek-Prag.



Inhaltsverzeichnis auf Seite IV.

Mikrochemie erscheint zwanglos, mindestens ein- bis zweimal im Vierteljahr, in Heften von verschiedenem Umfang. Etwa 3 Hefte bilden einen Band von ungefähr 30 Druckbogen.

EMIL HAIM & CO.

WIEN UND LEIPZIG

1937

Printed in Austria

PAUL HAACK

Wien, IX./3, Garelligasse Nr. 4

Gegründet 1893

Telephon Nr. A-22-0-25

Postspark.-Konto 48.473

**Alle Apparate für die
quantitative organische Mikroanalyse**

nach F. Pregl

**Alle mikrochemischen
Apparate und Behelfe**

nach F. Emich

Behelfe zur Tüpfelanalyse

nach F. Feigl

**Spezial-Reagenzien für analytische Chemie
Chemische und bakteriologische Apparate**

Eigene Werkstätte für Glasbläserei, Ätzeri,
Schleiferei und Laboratoriums-Utensilien

MIKROCHEMIE

Internationale Zeitschrift für deren Gesamtgebiet

Offizielles Organ der MICROCHEMICAL SOCIETY (USA. und Canada)

Redigiert von

F. EMICH, Graz / A. FRIEDRICH, Wien / J. GANGL, Wien / J. KISSER, Wien / H. LIEB, Graz
J. LINDNER, Innsbruck / H. MOLISCH, Wien / F. PREGL †, Graz
A. A. BENEDETTI-PICHLER, New York, English Editor

Unter Mitwirkung von

E. Abderhalden-Halle, H. K. Alber-Philadelphia, Y. Asahina-Tokio, S. Augusti-Napoli, G. Barger-Edinburgh, R. Berg-Königsberg, G. Bertrand-Paris, W. Biltz-Hannover, E. M. Chamot-Ithaca, Ch. Cismann-Genève, A. Dadiou-Graz, G. Denigès-Bordeaux, J. Donau-Graz, J. Dubský-Brno, R. Eder-Zürich, S. Edibacher-Basel, E. Eegriwe-Riga, R. Ehrenberg-Göttingen, H. v. Euler-Stockholm, F. K. v. Faber-München, Th. v. Fellenberg-Bern, R. Fischer-Innsbruck, B. Flaschenträger-Zürich, H. Fritz-Wien, F. Fuhrmann-Graz, M. Furter-Zürich, W. Geilmann-Hannover, Gh. Ghimicescu-Oradea, J. Gicklhorn-Prag, G. Gorbach-Graz, W. C. de Graaf-Utrecht, F. Grassner-Ludwigshafen a. Rh., H. Gravestien-Delft, R. Grengg-Wien, E. Grünsteidl-Wien, M. Haltinger-Wien, F. Haurowitz-Prag, K. Heller-Prag, F. Hernler-Innsbruck, J. Heyrovsky-Praha, L. van Itallie-Leiden, H. Jansch-Wien, S. Kakiuchi-Tokio, J. Kendall-Edinburgh, A. Kiss-Szeged, G. Klein-Heidelberg, F. Knoop-Tübingen, J. Knop-Brno, L. Köfler-Innsbruck, J. M. Kolthoff-Minneapolis, A. S. Komarowsky-Odessa, A. Lacourt-Bruxelles, R. Lucas-Ludwigshafen a. Rh., G. Lunde-Stavanger, K. L. Maljaroff-Moskau, H. Mark-Wien, A. Martini-Rosario, J. W. Mathews-London, A. Molati-Padova, R. Montequí-Santiago de Compostella, M. Nicloux-Strasbourg, J. B. Niederl-New York, W. Nonnenbruch-Prag, F. Paneth-London, J. K. Parnas-Lemberg, V. Patzelt-Wien, W. Pauli-Wien, F. Pavelka-Wien, E. Philippi-Innsbruck, P. Pratesi-Bologna, D. Priantchnikow-Moskau, F. Rappaport-Wien, K. Rast-Leverkusen, F. E. Raurich-Sas-Madrid, E. Reichel-Leoben, F. Reuter-Wien, L. Rosenthaler-Bern, O. Ruff-Breslau, K. Scharrer-Giessen, H. Schmauß-Hamburg, E. Schmitz-Breslau, N. Schoorl-Utrecht, F. Schulz-Jena, C. Schwarz-Wien, Y. Shibata-Tokio, H. Siedentopf-Jena, E. v. Skramlik-Jena, D. D. van Slyke-New York, A. Soltys-Graz, E. Späth-Wien, E. Starkenstein-Prag, Z. Stary-Prag, M. Steiner-Stuttgart, W. Stepp-München, A. Stock-Karlsruhe, K. Thomas-Leipzig, A. Tschermak-Seysenegg-Prag, A. Tschirch-Bern, C. Urbach-Prag, A. Viehoever-Philadelphia, P. Wenger-Genève, C. Weygand-Leipzig, L. Winkler-Budapest, H. Winterstein-Istanbul, O. Wintersteiner-New York, M. K. Zacherl-Graz, F. Zaribnicky-Wien, R. Zeynek-Prag.

Mit 54 Abbildungen im Text, 5 Tafeln
und zahlreichen Tabellen.



EMIL HAIM & CO.
WIEN UND LEIPZIG
1938

Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung vorbehalten.

Printed in Austria.

INHALTSVERZEICHNIS.

Seite

HANS MOLISCH †

A. ORIGINALABHANDLUNGEN.

ALIMARIN, J. P. und FRIED, B. J.: Ein neues Verfahren zum Nachweis geringer Mengen Niob und Tantal in Mineralien, Gesteinen und Metallen	17
DUBSKÝ, J. V.: Die Anwendung organischer Reagenzien und Komplexverbindungen in der analytischen Chemie	24
DUBSKÝ, J. V.: Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der analytischen Chemie	42
EEGRWE, E.: Zum mikrochemischen Nachweis einiger Phenole . . .	173
FRIED, B. J., siehe ALIMARIN, J. P. und FRIED, B. J.	
FRIEDRICH, A.: Über die Beanspruchung des Bleidioxides in der Mikro-Elementaranalyse	129
FRITZ, H.: Experimentelle Beiträge zum Ausbau der Elektro-Tüpfelanalyse. 3. Mitteilung	61
FUHRMANN, F.: Einrichtung zur Trocknung kleiner Substanzmengen . .	167
GIRI, V.: A highly sensitive Test for Vitamin C	283
GORBACH, G. und KOSTIČ, M.: Zur Verwendbarkeit des EMICH'schen Filtrierstäbchens für das „Zehntelmilligramm“- und „Gamma“-Verfahren	176
HELLER, K., KUHLA, G. und MACHEK, F.: Methode zur Bestimmung von Schwermetallspuren in Mineralwässern. 2. Mitteilung	78
HYNES, W. A. and YANOWSKI, L. K.: Studies on the Application of Salts of Complex Cations to the Microscopic Detection of Anions. I. Hexamminocobaltic Chloride (Luteo Cobaltamine Chloride) . . .	1
HYNES, W. A. and YANOWSKI, L. K.: Studies on the Application of Salts of Complex Cations to the Microscopic Detection of Anions. III. 1,2-Dinitritotetramminocobaltic-Nitrate (Flavocobaltic-Nitrate) . .	280
HYNES, W. A., siehe auch YANOWSKI, L. K. and HYNES, N. A.	
KIRK, P. L., siehe LINDNER, R. and KIRK, P. L.	

KISSER, J. und LOHWAG, K.: Histochemische Untersuchungen an verholzten Zellwänden	51
KLINC, L.: Beitrag zur mikrochemischen Buttersäurebestimmung	60
KOSTIČ, M., siehe GORBACH, G. und KOSTIČ, M.	
KRENN, J.: Die Bestimmung von Kupfer in Milch und Milchprodukten . .	149
KUHLA, G., siehe HELLER, K., KUHLA, G. und MACHEK, F.	
LACOURT, A.: Le Microdosage Volumétrique Direct des Halogènes dans les Substances Organiques. (Méthode par Hydrogénation)	308
LINDNER, R. and KIRK, P. L.: Quantitative Drop Analysis. X. Determination of Sodium	269
LOHWAG, K.: Polarisationsmikroskopische Untersuchung pilzbefallener Hölzer	198
LOHWAG, K., siehe auch KISSER, J. und LOHWAG, K.	
MACHEK, F., siehe HELLER, K., KUHLA, G. und MACHEK, F.	
MARTINI, A.: Neue Beiträge zur mikrochemischen Mineralanalyse. VI. Serie	159
MARTINI, A.: Über eine neue mikrochemische Differenzialreaktion des Brucins und Strychnins	164
MIKA, J.: Eine mit Luftdruck betätigte Mikro-Nachfüllbürette	304
PAVELKA, F.: Über die Bedeutung der Grenzfläche als Reaktionspartner .	202
RAO, J. S., siehe SEMERANO, G. e RAO, J. S.	
REIHLEN, H.: Automatische Elementaranalyse	285
ROSENTHALER, L.: Kleine mikrochemische Beiträge. XV.	194
ROSENTHALER, L.: Kristallfällungen einfacher und komplexer Azide. (Berichtigung)	325
SEMERANO, G. e. RAO, J. S.: La Microanalisi Quantitativa delle Miscele degli Acidi Fumarico e Maleico	9
SOKOLOFF, A. G.: Bemerkung zur Arbeit: "Comparative Microscopic Tests of Anabasine and its Related Compounds, its Purification and some Physical Constants" von M. E. ZERBEY, M. T. ORINICK und M. L. WILLARD	147
TIEDCKE, C.: Zur Ausführung der Mikro-Halogen- und Schwefel-Bestimmung nach CARIUS	301
TRTÍLEK, J.: Merkurimetrische Mikrobestimmung des Silbers	190
YANOWSKI, L. K. and HYNES, W. A.: Studies on the Application of Salts of Complex Cations to the Microscopic Detection of Anions. II. 1,6-Dinitrotetramminocobaltic-Chloride (Croceocobaltic-Chloride)	143
YANOWSKI, L. K., siehe auch HYNES, W. A. and YANOWSKI, L. K.	

B. SAMMELREFERAT.

GHIMICESCU, GH.: Mikromethoden zur Analyse des Essigs	217
---	-----

C. MITTEILUNGEN ÜBER VORTRÄGE MIKROCHEMISCHEN INHALTS.

Bericht über die 94. Tagung der A. C. S.	235
The Microchemical Club (Great Britain)	246

D. AUSBILDUNG FÜR MIKROCHEMISCHE ARBEITEN	116, 249, 326
---	---------------

E. BÜCHERSCHAU	123, 257, 334
--------------------------	---------------

F. VARIA	127, 266, 336
--------------------	---------------

BEIHEFT: Literaturnachweis mikrochemischer Arbeiten.

SACHREGISTER.

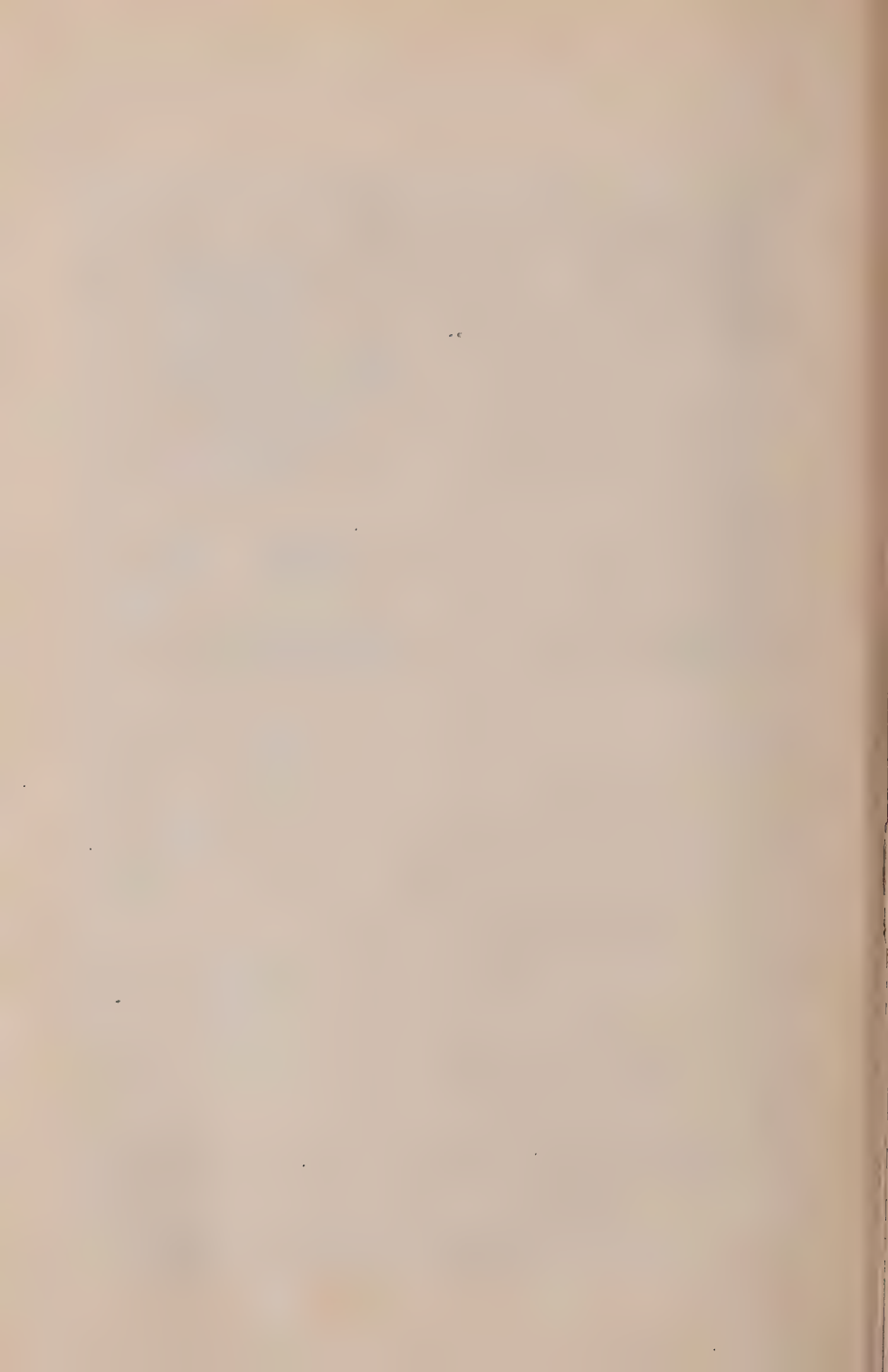
MIKROCHEMIE, BAND 23 (1937/38).

	Seite		Seite
Alkohol , Bestimmung in Essig	217	Borsäure , Bestimmung in Essig	217
Ammonium , mikrochemischer Nachweis	159	Brom in organischen Substanzen , maßanalytische Bestimmung (Hydrierungsmethode)	308
Anabasin , Trennung und Reinigung	147	Brucin , Differenzialreaktion	164
Antimon , Nachweis mit Rhodanin	194	Bürette	304
Äpfelsäure , Bestimmung in Essig	217	Buttersäurebestimmung	60
Azide , Kristallfällungen	194, 325		
Bichromat-ion , Reaktion mit 1,2-Dinitritotetramminocobalti-Nitrat	280	Caesium , mikrochemischer Nachweis	159
Bifluorid-ion , Reaktion mit Hexaminocobalti-Chlorid	1	Carbonat-ion , Reaktion mit 1,2-Dinitritotetramminocobalti-Nitrat	280
Bifluorid-ion , Reaktion mit 1,6-Dinitritotetramminocobalti-Chlorid	143	Carius , Mikro-Halogen- und Schwefelbestimmung	301
Bisulfat-ion , Reaktion mit Hexaminocobalti-Chlorid	1	Chemie, Analytische , Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der —	42
Bisulfat-ion , Reaktion mit 1,2-Dinitritotetramminocobalti-Nitrat	280	Chlor in organischen Substanzen , maßanalytische Bestimmung (Hydrierungsmethode)	308
Bisulfitt-ion , Reaktion mit Hexaminocobalti-Chlorid	1	Chlorid , maßanalytische Bestimmung	190
Bisulfitt-ion , Reaktion mit 1,2-Dinitritotetramminocobalti-Nitrat	280	Chlorid , Bestimmung in Essig	217
Blei , Fällung mit Natriumazid	194	Chromat-ion , Reaktion mit 1,6-Dinitritotetramminocobalti-Chlorid	143
Bleidioxyd , Beanspruchung in der Elementaranalyse	129	Chromat-ion , Reaktion mit 1,2-Dinitritotetramminocobalti-Nitrat	280
Borsäure , Nachweis mit Rufiansäure	194	Cobaltinitrit-ion , Reaktion mit Hexaminocobalti-Chlorid	1

	Seite		Seite
Destruktionsfäule bei Holz, Nachweis der —	198	Halogen, Bestimmung nach der Carius-Methode	301
1,2-Dinitritotetramminocobalti-Nitrat, Reaktionen von Anionen mit —	280	Hexamminocobalti-Chlorid, Reaktionen mit —	1
1,6-Dinitritotetramminocobalti-Chlorid, Reaktionen mit —	143	Holz, verholzte Zellwände	51
Diphenylkarbazon als Indikator	190	Holz, polarisationsmikroskopische Untersuchung der Zellwände	198
Dithionat-ion, Reaktion mit Hexamminocobalti-Chlorid	1	Hydrazinsynthese nach Raschnig, Abhängigkeit von Kupferspuren	202
Dithionat-ion, Reaktion mit 1,2-Dinitritotetramminocobalti-Nitrat	280	Jod in organischen Substanzen, maßanalytische Bestimmung (Hydrierungsmethode)	308
Eisen, Bestimmung in Essig	217	Jodat-ion, Reaktion mit Hexamminocobalti-Chlorid	1
Elektro-Tüpfelanalyse	61	Jodid-ion, Reaktion mit Hexamminocobalti-Chlorid	1
Essig, Mikromethoden zur Analyse von —	217	Kalium, Bestimmung in Essig	217
Essigsäure, Nachweis von —	194	Kalzium, Bestimmung in Essig	217
Ferricyanid-ion, Reaktion mit Hexamminocobalti-Chlorid	1	Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung, automatische Verbrennung	285
Ferrocyanid-ion, Reaktion mit Hexamminocobalti-Chlorid	1	Komplexverbindungen, Anwendung in der analytischen Chemie	24
Filterstäbchen von Emich, Anwendbarkeit der —	176	Korrosionsfäule bei Holz, Nachweis der —	198
Flavocobalti-Nitrat, Reaktionen von Anionen mit —	280	Kupfer, Bestimmung in Milchprodukten	149
Flüchtige Säuren, Bestimmung in Essig	217	Kupfer, spezifische Reaktion	159
Fluorsilikat-ion, Reaktion mit Hexamminocobalti-Chlorid	1	Kupfer als negativer Katalisator	202
Fluorsilikat-ion, Reaktion mit 1,2-Dinitritotetramminocobalti-Nitrat	280	Luteo Cobaltammin-Chlorid, Reaktionen mit —	1
Fumarsäure, quantitative Bestimmung neben Maleinsäure	9	Maleinsäure, quantitative Bestimmung neben Fumarsäure	9
Gesamt-Azidität, Bestimmung in Essig	217	Mangan, Tüpfelreaktion mit Benzidin, Einfluß v. Kolloiden	202
Glycerin, Bestimmung in Essig	217	Merkurimetrische Mikromethoden	190
Goldchlorid, Verhalten beim Tüpfeln auf blankem Kupfer	61	Metavanadat-ion, Reaktion mit Hexamminocobalti-Chlorid	1
Grenzfläche als Reaktionspartner	202		

	Seite		Seite
Mikrobürette	304	Phosphorwolframat-ion , Reaktion mit Hexamminocobalti-Chlorid	1
Mikro-Cariusbestimmung , Erfahrungen	301	Platinchlorid , Verhalten beim Tüpfeln auf blankem Kupfer	61
Mikro-Halogenbestimmung nach der Carius-Methode	301	Pyrophosphat-ion , Reaktion mit Hexamminocobalti-Chlorid	1
Mikro-Schwefelbestimmung nach der Carius-Methode	301	Quecksilber , Fällung mit Natriumazid	194
Mikrowaage nach Donau, Steigerung der Genauigkeit der —	176	Reagenzien , Organische, Anwendung in der analytischen Chemie	24
Milchsäure , Bestimmung in Essig	217	Rubidium , mikrochemischer Nachweis	159
Mineralwässer , Bestimmung von Schwermetallspuren in —	78	Salzsäure , Verhalten beim Tüpfeln auf blankem Kupfer	61
Natrium , quantitative Bestimmung	269	Säure , Schweflige, Bestimmung in Essig	217
Niob , Verfahren zum Nachweis geringer Mengen —	17	Säuren , Flüchtige, Bestimmung in Essig	217
Nitroprussid-ion , Reaktion mit Hexamminocobalti-Chlorid	1	Schwefel , Bestimmung nach der Carius-Methode	301
Orthovanadat-ion , Reaktion mit Hexamminocobalti-Chlorid	1	Schweflige Säure , Bestimmung in Essig	217
Orthovanadat-ion , Reaktion mit 1,6-Dinitritotetramminocobalti-Chlorid	143	Schwermetallspuren , Bestimmung in Mineralwässern	78
Oxalat-ion , Reaktion mit 1,6-Dinitritotetramminocobalti-Chlorid	143	Selenat-ion , Reaktion mit 1,2-Dinitritotetramminocobalti-Nitrat	280
Permanganat-ion , Reaktion mit Hexamminocobalti-Chlorid	1	Silber , Fällung mit Natriumazid	194
Persulfat-ion , Reaktion mit Hexamminocobalti-Chlorid	1	Silber , maßanalytische Bestimmung	190
Persulfat-ion , Reaktion mit 1,2-Dinitritotetramminocobalti-Nitrat	280	Silicowolframat-ion , Reaktion mit 1,2-Dinitritotetramminocobalti-Nitrat	280
Phenole , mikrochemischer Nachweis	173	Sterin , quantitative Bestimmung	176
Phosphate , Bestimmung in Essig	217	Stickstoffdioxid , Bildung bei Verwendung organischer Substanzen	129
Phosphor , quantitative Bestimmung	176	Stickstoffdioxid , Maßanalytische Bestimmung	129
Phosphormolybdat-ion , Reaktion mit Hexamminocobalti-Chlorid	1		

	Seite		Seite
Strychnin , Differenzialreaktion	164	Thallium , Fällung mit Natrium-	
Sulfate , Bestimmung in Essig	217	azid	194
Sulfat-ion , Reaktion mit Hexam-		Thiosulfat-ion , Reaktion mit Hex-	
minocobalti-Chlorid	1	amminocobalti-Chlorid	1
Sulfit-ion , Reaktion mit 1,6-Di-		Trocknung kleiner Substanzen	167
nitritotetramminocobaltchlo-			
rid	143	Vanadium , Farbenreaktion	194
Sulfosalicylat-ion , Reaktion mit		Vinosit-B als Rohrfüllung bei	
Hexamminocobalti-Chlorid	1	Mikro-Kohlenstoff-Wasserstoff-	
Sulfosalicylat-ion , Reaktion mit		bestimmung	285
1,2-Dinitritotetramminocobalti-		Vitamin C , hochempfindlicher	
Nitrat	280	Nachweis auf —, ...	283
Tantal , Verfahren zum Nachweis		Weinsäure , Bestimmung in Essig	217
geringer Mengen	17	Wolframsäuregel , Alterungser-	
Tartrat-ion , Reaktion mit Hexam-		scheinungen	202
minocobalti-Chlorid	1	Zellwände , Verholzte, histoche-	
Tellurit-ion , Reaktion mit Hex-		mische Untersuchungen an —	51
amminocobalti-Chlorid	1		



ORIGINALABHANDLUNGEN.

STUDIES ON THE APPLICATION OF SALTS OF COMPLEX CATIONS TO THE MICROSCOPIC DETECTION OF ANIONS.

I. HEXAMMINOCOBALTIC CHLORIDE (LUTEO COBALTAMMINE CHLORIDE).

By

WALTER A. HYNES and LEO K. YANOWSKI.

Contribution from the Analytical Laboratories of Fordham University,
New York, N. Y.*(Eingelangt am 21. April 1937.)*

Although formation and decomposition of complex salts in separating and determining the ions present in solutions have been employed for many years in the various analytical procedures which have been recommended to facilitate chemical analysis, very little application has been made of complex salts as reagents for the precipitation and identification of **anions**. With the exception of microscopic and microchemical tests¹, practically no such use has been made of any of the complex cations. Both BEHRENS and KLEY, and CHAMOT and MASON, suggested the use of hexamminocobaltic chloride (luteo cobaltic chloride), $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$, as a reagent for the differentiation of pyrophosphate ion from the other phosphate and phosphite ions in the absence of tungstate and molybdate ions².

We have previously described the use of hexamminocobaltic chloride as a reagent for the macro and semimicro determination of ferrocyanide ion³, and as a qualitative microscopic reagent for

¹ H. BEHRENS and P. D. C. KLEY, *Mikrochemische Analyse*, L. Voß, Leipzig, 1921; E. M. CHAMOT and C. W. MASON, *Handbook of Chemical Microscopy*, Vol. 2, Wiley, New York, 1931; W. GEILMANN, *Bilder zur qualitativen Mikroanalyse anorganischer Stoffe*, L. Voß, Leipzig, 1934; A. A. BENEDETTI-PICHLER and W. F. SPIKES, *Introduction to Microtechnique of Inorganic Qualitative Chemical Analysis*, Microchemical Service, Douglaston, N. Y., 1935; C. D. BRAUN, *Z. analyt. Chem.*, **7**, 349 (1868).

² E. M. CHAMOT and C. W. MASON, *loc. cit.*, p. 315.

³ W. A. HYNES, M. G. MALKO and L. K. YANOWSKI, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **8**, 356 (1936).

the distinction between chromate and dichromate ions⁴. We have also been informed⁵ that certain members of other series of complex salts may be employed as differential reagents for certain anions which offer difficulties in separation previous to quantitative determination. Work is now in progress in this field and its completion is expected shortly.

Experimental Part.

Reagent: $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ was prepared according to H. BILTZ, W. HALL and A. BLANCHARD⁶. A 0.15 M aqueous solution of this salt (28 mg./ml.) was used as reagent. For the purpose of comparison, a drop of the reagent solution was allowed to evaporate almost to dryness on a slide. The crystals obtained are shown in Fig. 1.

Sample substances: Chemically pure alkali metal salts were used unless otherwise specified. The majority of these substances were further purified by recrystallization. Pyro- and metaphosphates were prepared by dehydration of $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$, respectively, and the reactions of the salts thus obtained were checked against those of C.P. reagent grade salts purchased in the open market.

The technique employed in the performance of the tests and in the determination of the limits of identification was as follows. Capillary pipettes delivering 54 drops per milliliter, when held inclined at an angle of approximately 30 degrees to the horizontal, were used. A single drop of the reagent solution was added at the edge of a single drop of the test solution without immersing the tip of the pipette in the test drop. If precipitation started rapidly, with formation of large crystals, a cover slip was immediately placed over the mixed drops and evaporation thus delayed. Spontaneous evaporation was allowed to proceed until well-formed crystals were obtained. Cover slips were employed in this manner with the tests shown in figs. 6, 13, 14, 16, 17 and 21. In all cases in which immediate or rapid (within 10 mi-

⁴ M. G. MALKO, L. K. YANOWSKI and W. A. HYNES, *Mikrochemie*, **21**, 57 (1936).

⁵ H. T. YAGODA, private communication.

⁶ *Laboratory Methods of Inorganic Chemistry*, 2nd. Ed., p. 175, Wiley, New York, 1928.

minutes) precipitation occurred, attempts were made to determine the limit of identification (L. I.).

The majority of tests described in the present paper were carried out with 1% solutions of the anions (10 mg./ml.). In some cases, the saturated solutions of the test substances did not contain this quantity of material, and, in one or two instances, concentrations had to be increased above 10 mg./ml. because of the solubility of the reaction products.

To permit the immediate recording of the appearance of the precipitates, a SPENCER microscope equipped with a camera, split prism, and eyepiece for observation was used throughout the whole investigation. A ZEISS low voltage microscope lamp, Model IV, served for illumination. Wratten filters were inserted as needed, and photographs were taken at varying exposures on cut film to be used as permanent records.

Bifluoride ion: A 1% solution of the anion (20 mg. of KHF_2 /ml.) gave on addition of the reagent a crystallization of thick rods with chisel-shaped ends which separated after 8 minutes (Fig. 2).

Fluosilicate ion: The photomicrograph (Fig. 3) shows the crystallization as obtained with a saturated solution of Na_2SiF_6 (0.5 mg. anion/ml.). The crystals appeared after two minutes. L. I.: 5 γ of fluosilicate ion gave the crystallization 15 minutes after mixing the drops.

Iodide ion: The mixed drops were allowed to evaporate almost to dryness. Thus, even with a 1% solution of the anion, crystals of definite shape were obtained only after one hour (Fig. 4).

Iodate ion: With a 1% solution of the anion, fine needles appeared within 4 minutes and clumped together to grow from the center toward the edge of the drop (Fig. 5). L. I.: 0.1 mg. IO_3^- gave the test in 3 minutes.

Ferrocyanide ion: A 0.2% solution of the anion gave immediate precipitation which was so voluminous as to require transfer of part of the precipitate to another section of the slide for examination (Fig. 6). L. I.: 0.74 γ of $\text{Fe}(\text{CN})_6^{=}$ gave the test within 10 minutes.

Ferricyanide ion: With 1% solutions, immediate preci-

pitation of fine needles was obtained (Fig. 7). L. I.: 3 γ of Fe(CN)_6^{4-} gave crystallization in 5 minutes.

Nitroprusside ion: Even with 1% solutions of the anion, the first crystals to appear at the edge of the evaporating drop were those of the reagent. Finally, when nearly dry, crystals of the reaction product appeared at the center of the drop (Fig. 8).

Bisulfite ion: Crystals of the reaction product separated from 1% solutions of the anion in 2 minutes (Fig. 9). The solution of bisulfite must be freshly prepared. Otherwise, the crystallization characteristic for bisulfate is obtained. L. I.: 20 γ HSO_3^- gave the test in 5 minutes.

Thiosulfate ion: With 1% solutions of the anion, extremely transparent crystals of the reaction product appeared after 3 minutes at the edge of the drop and then grew rapidly (Fig. 10). L. I.: 40 γ $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ gave the crystallization in 5 minutes.

Dithionate ion: With 1% solutions of the anion, large crystals appeared in 25 seconds and grew rapidly (Fig. 11). Lower concentrations of the anion did not furnish the distinctive crystals shown in the photomicrograph. L. I.: 0.2 mg. $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$.

Sulfate ion: With 1% solutions of the anion, crystals separated after 5 minutes (Fig. 12). L. I.: 0.1 mg. SO_4^{2-} gave a crystallization in 7 minutes.

Bisulfate ion: The test was performed as follows. One drop of 95% ethyl alcohol was placed between single drops of the test and reagent solutions and the 3 drops allowed to fuse. The mixture was then covered with a cover slip and the crystals permitted to develop. The 1% bisulfate solution gave immediate precipitation. Because of variation in technique, no attempt was made to calculate the L. I. When the solution of sulfate ion is treated in this same manner, there is also an immediate precipitation consisting of practically identical crystals. Solutions of the bisulfate ion, however, give no precipitation when subjected to the ordinary technique (Fig. 13).

Persulfate ion: The crystallization shown in Fig. 14 could be obtained only after increase of the anion concentration to 20 mg./ml. (0.4 mg. $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$).

Tellurite ion: A saturated solution of sodium tellurite, containing approximately 0.8% of the anion, gave an immediate

crystallization of heavy hexagonal plates shown in Fig. 15. L. I.: $30 \gamma \text{ TeO}_3^-$ produced a crystallization in 11 minutes.

Pyrophosphate ion: An approximately 0.05% solution of the anion produced immediate precipitation of small hexagonal platelets (Fig. 16). Lower concentrations offered great difficulties in locating the platelets. L. I.: $10 \gamma \text{ P}_2\text{O}_7^{==}$.

Metavanadate ion: With a 0.2% solution of the anion, immediate precipitation gave rise to a muddy mass which crystallized with relative slowness (Fig. 17). L. I.: $8 \gamma \text{ VO}_3^-$ produced a turbidity immediately; crystallization took place within the time limit set.

Orthovanadate ion: An approximately 0.1% solution of the anion gave an immediate turbidity consisting of hexagonal platelets and irregular needles, stars and rosettes forming on slow evaporation (Fig. 18). L. I.: $8 \gamma \text{ VO}_4^{---}$ gave a turbidity in 2 minutes, crystals appearing in 4 minutes.

Phosphomolybdate ion: With an approximately 0.1% solution of the anion, an immediate precipitation of dendritic masses occurred, from which very fine needles slowly separated (Fig. 19).

Phosphotungstate ion: An approximately 0.1% solution of the anion slowly produced a turbidity, giving dendritic forms which resemble the crystals of pure sodium tungstate (Fig. 20). With higher concentrations of the anion, a muddy mass of globules was immediately precipitated, but crystallization did not occur before complete evaporation of the test drop. L. I.: 20γ of $\text{H}_5\text{P}(\text{W}_2\text{O}_7)_6^-$.

Permanganate ion: Drops of the reagent and of an approximately 1% solution of the anion were mixed, spread by means of a glass needle and then covered with a cover slip. Large hexagonal plates developed immediately (Fig. 21). L. I.: 20γ of MnO_4^- .

Cobaltinitrite ion: An approximately 0.1% solution of the anion gave immediate precipitation, but the crystals formed slowly. Well-formed crystals (Fig. 22) were obtained after 10 minutes.

Tartrate ion: With 1% solutions of the anion, tree-like masses separated just before the evaporation became complete (Fig. 23). With tartaric acid (1% anion) solutions, the crystal-

lization started in 1.5 minutes and was characteristic in 9 minutes. Using more dilute solutions of tartaric acid (0.1% anion), crystals of luteocobaltic chloride appeared after 8 minutes. The reaction product started to crystallize in 22 minutes, the crystals being distinctive in 28 minutes.

Sulfosalicylic acid: Solutions of the acid containing approximately 1% of the anion, produced osazone-like clusters of long, rapidly growing needles in one minute (Fig. 24). With 0.1% solutions, the crystals appeared only after 20 minutes and grew from a base of luteocobaltic chloride crystals.

Sodium bicarbonate, sodium metaphosphate, sodium tetraborate, and sodium-potassium borotartrate gave crystallization with the reagent only when the drops were allowed to evaporate to dryness. The crystals are not characteristic. Tree-like masses appeared generally and seemed to be similar for all substances containing the tartrate or borate radicals (Fig. 23).

Very alkaline substances, and those furnishing sulfide ion cause precipitation of black amorphous Co_2O_3 and CoS , respectively. This was found to be the case especially when trisodium phosphate, sodium silicate, sodium sulfite, barium sulfide, ammonium bisulfide and sodium sulfide or bisulfide were employed.

Amorphous muddy masses were obtained with phosphomolybdic, phosphotungstic and silicotungstic acids, as well as with ammonium molybdate, potassium pyroantimonate, sodium fluoride, metaborate, selenate, silicate, succinate and tellurate. These bodies did not furnish crystalline materials, regardless of how greatly they were diluted, although immediate precipitation took place in all cases.

The following anions gave no reaction: chlorate, perchlorate, bromide, bromate, thiocyanate, azide, nitrite, hypophosphite, primary phosphate, arsenite, arsenate, tungstate, carbonate, bicarbonate, xanthate, formate, acetate, oxalate, citrate, benzoate and salicylate.

Furthermore, no crystallizations were observed with dipicrylamine and the following acids: boric, formic, oxalic, malic, malonic, succinic, citric, uric, benzoic, salicylic and naphthionic.

Mixtures containing varying dilutions of the chromate and dichromate ions, silico- and phosphotungstate ions, silicotungstate and phosphomolybdate ions, molybdate and tungstate ions, molyb-

date, tungstate and metavanadate ions, and sulfate and bisulfate ions were tested in the same manner as were the original pure salts and found to give the same formations as had the latter. Because of variations in the degree of magnification frequently required to photograph the characteristic crystals of the components of such mixtures, it was decided merely to refer to the experimental and photographic portions of this work. With certain mixtures, indicative reaction products were obtained only after the slide had become completely dry, and such masses were discarded as being insufficiently distinctive or requiring too long a time for separation. In all cases, comparison was made with products obtained by evaporating one drop of the test solution until either definitely characteristic crystals were obtained or the drop had dried, and, when the reaction product did not differ markedly from these, they were not included. This was especially true in the case of the reaction for the biniodate ion.

Compounds containing sulfur and capable of reacting with luteo-cobaltic chloride, with the exception of the dithionate ion, seem to form long thin needles, ending either in square or pointed tips. On disrupting the crystals formed by the dithionate ion, these were found to be composed of short chisel-shaped crystals (Fig. 9, 10, 11, 12, 13 and 24).

While all the reactions listed here are characteristic under the conditions specified, we believe that those with the bisulfite, chromate, dichromate, dithionate, ferricyanide, ferrocyanide, iodate, permanganate, sulfate, sulfosalicylate and thiosulfate ions deserve special mention. Oxidation of sulfite and bisulfite solutions have been confirmed rapidly in this way by the authors, as well as presence of dithionate in thiosulfate solutions, dichromate in chromate solutions, and ferricyanide in ferrocyanide solutions.

CHAMOT and MASON² state that tungstates and molybdates gave the same crystal forms as pyrophosphates, but at a slower rate. We were unable to duplicate this finding in the case of the tungstates and molybdates, even on evaporation to dryness. Dr. E. M. CHAMOT has suggested⁷ that this may be due to differences in the degree of purity of the salts used, the molybdates and

⁷ E. M. CHAMOT, private communication.

tungstates being notably variable in character. It was found difficult to check this more closely as Dr. CHAMOT prepares his solutions without using a balance⁸.

Summary.

1. The following anions gave characteristic crystalline reaction products when treated with hexamminocobaltic chloride: bifluoride, bisulfate, bisulfite, chromate, cobaltinitrite, dichromate, dithionate, ferricyanide, ferrocyanide, fluosilicate, iodate, iodide, metavanadate, nitroprusside, orthovanadate, permanganate, persulfate, phosphomolybdate, phosphotungstate, pyrophosphate, sulfate, sulfosalicylate, tartrate, tellurite and thiosulfate.

2. Of these, we particularly recommend those with the bisulfite, chromate, dichromate, dithionate, ferricyanide, ferrocyanide, iodate, permanganate, sulfate, sulfosalicylate and thiosulfate ions as rapid qualitative tests.

3. The cation present in the test substance apparently causes no difference in the crystalline form of the reaction product obtained.

4. The anions react in much the same manner, on treatment with this reagent, regardless of whether they are supplied in the form of their salts or occur in solutions containing several anions.

Explanation of Plates.

Plate I.

Tests with Hexamminocobaltic Chloride Reagent.

1. Reagent alone, 120×; 2. Bifluoride, 200×; 3. Fluosilicate, 20×; 4. Iodide, 200×; 5. Iodate, 200×; 6. Ferrocyanide, 440×; 7. Ferricyanide, 20×; 8. Nitroprusside, 200×; 9. Bisulfite, 20×; 10. Thiosulfate, 12×; 11. Dithionate, 20×; 12. Sulfate, 200×.

Darkfield illumination has been used for Figs. 6, 10 and 11.

Plate II.

Tests with Hexamminocobaltic Chloride Reagent.

13. Bisulfate, 200×; 14. Persulfate, 200×; 15. Tellurite, 200×; 16. Pyrophosphate, 200×; 17. Metavanadate, 440×; 18. Orthovanadate, 200×; 19. Phosphomolybdate, 200×; 20. Phosphotungstate, 20×; 21. Permanganate, 200×; 22. Cobaltinitrite, 180×; 23. Tartrate, 200×; 24. Sulfosalicylate (from sulfosalicylic acid), 20×.

Darkfield illumination has been used for Figs. 14, 16, 18, 19 and 24.

⁸ E. M. CHAMOT and C. W. MASON, Handbook of Chemical Microscopy, Vol. I, p. 25, Wiley, New York, 1931.

Walter A. Hynes and Leo K. Yanowski, Studies on the Application of Salts of Complex Cations to the Microscopic Detection of Anions. I. Hexamminocobaltic Chloride (Luteo. Cobaltammine Chloride).



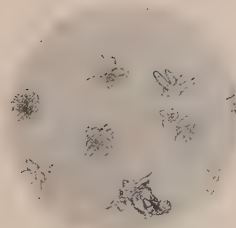
1



2



3



4



5



6



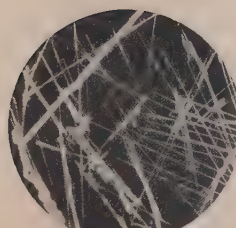
7



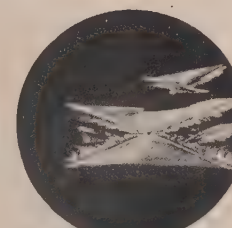
8



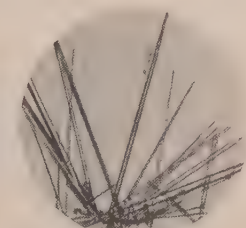
9



10

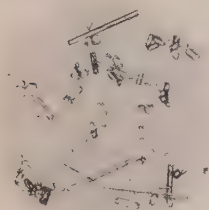


11

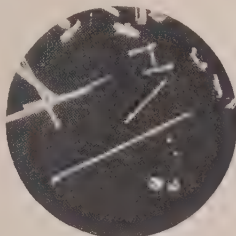


12

Walter A. Hynes and Leo K. Yanowski, Studies on the Application of Salts of Complex Cations to the Microscopic Detection of Anions. I. Hexamminocobaltic Chloride (Luteo Cobaltammine Chloride).



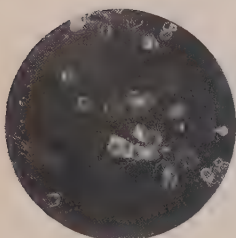
13



14



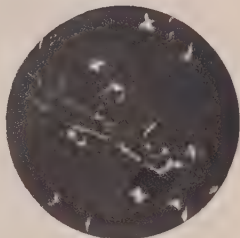
15



16



17



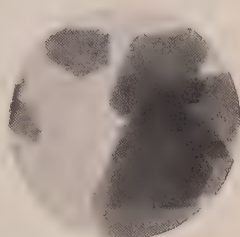
18



19



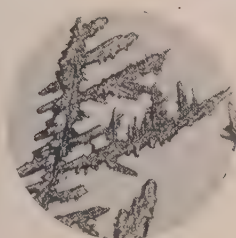
20



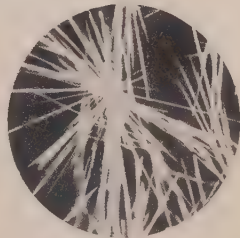
21



22



23



24

LA MICROANALISI QUANTITATIVA DELLE MISCELE DEGLI ACIDI FUMARICO E MALEICO.

Di

GIOVANNI SEMERANO e IGNAZIO SHIVA RAO.

Istituto di Chimica Fisica della R. Università, Padova.

(Eingelangt am 12. Juni 1937.)

Nel corso di alcune ricerche sulla trasformazione reciproca degli acidi maleico e fumarico, ci siamo trovati nella necessità di analizzare qualitativamente e quantitativamente piccole quantità delle miscele di questi acidi, contenenti, talvolta, soltanto tracce di uno di essi.

I metodi finora proposti¹ per l'analisi delle miscele di questi acidi stereoisomeri si basano, essenzialmente, sulla debole solubilità in acqua dell'acido fumarico e sulla differenza tra i valori della prima costante di dissociazione elettrolitica ($9,3 \cdot 10^{-4}$ per l'acido fumarico, $1,0 \cdot 10^{-2}$ per l'acido maleico²).

Questi metodi, come pure quelli basati sul riconoscimento degli eteri p-nitrobenzilici³ e fenacilici⁴, non potevano servire per gli scopi microchimici anzidetti.

Nel 1932, R. SCHWAER⁵ descrisse un metodo di riconoscimento dei due acidi nelle loro miscele, che ha una particolare importanza microchimica e che si applica pure all'analisi dell'altra coppia di acidi stereoisomeri: citraconico e mesaconico. Il metodo si basa sul fatto che gli anioni bivalenti di questi acidi si riducono al catodo a goccia di mercurio a potenziali che, in certe condizioni,

¹ E. WARBURG, Sitzb. Preuß. Akad. Wiss., Math.-Phys. Kl., (1919), 960—74.
J. M. WEISS e C. R. DOWNS., Journ. Amer. Chem. Soc., **44**, 1118, (1922).
K. HÖJENDAHL, J. Phys. Chem., **28**, 758 (1924).

² V. SIHVONEN, Ztschr. Elektrochemie, **36**, 165 (1930).

³ J. A. LYMAN e E. EMMET REID, Journ. Amer. Chem. Soc., **39**, 701 (1917).

⁴ J. B. RATHER e E. EMMET REID, Journ. Amer. Chem. Soc., **41**, 75 (1919).

⁵ Chemické Listy **26**, no. 20 (1932); Collection trav. chim. Tchécoslovaquie, **7**, 326 (1935).

sono nettamente differenti. Le curve di polarizzazione, rilevate secondo il metodo polarografico di HEYROVSKÝ e SHIKATA⁶, mostrano, in presenza dei due anioni, due onde di diffusione distinte e ben formate, che permettono il riconoscimento delle due specie chimiche.

I potenziali di riduzione degli acidi indissociati, come già aveva osservato P. HERASÝMENKO⁷ e come è stato riconfermato recentemente⁸, sono invece di poco differenti tra loro. Non è possibile perciò una differenziazione delle due sostanze in soluzioni fortemente acide; tanto meno lo si può in soluzioni parzialmente neutralizzate, per le notevoli complicazioni che si presentano in queste condizioni⁹.

Per l'elevata sensibilità del metodo, la ricerca polarografica dei due acidi soddisfaceva le condizioni poste dal nostro problema; restava però, da risolvere il lato quantitativo della questione.

Esperienze preliminari, eseguite a questo scopo, se avevano stabilito le condizioni migliori in cui la ricerca qualitativa deve essere

T a b e l l a I.

Soluzione di maleinato di calcio in cloruro di ammonio $4,8 \cdot 10^{-1}$ n.

Esp. n°.	Concentrazione del maleinato (mole / litro)	Intensità della corrente di diffusione (10^{-7} amp.)		Potenziale di riduzione (volta)
		osservata	calcolata per la soluzione 10^{-4} molare	
1	$1,65 \cdot 10^{-3}$	89	5,4	—1,289
2	$2,83 \cdot 10^{-3}$	149	5,3	—1,279
3	$3,71 \cdot 10^{-3}$	200	5,4	—1,272
4	$4,40 \cdot 10^{-3}$	232	5,3	—1,266
5	$4,95 \cdot 10^{-3}$	272	5,5	—1,264
6	$5,40 \cdot 10^{-3}$	299	5,5	—1,264
			Media 5,4	

⁶ Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, **44**, 488, 496 (1925).

⁷ Ztschr. Elektrochem., **34**, 74 (1928).

⁸ G. SEMERANO e G. BETTINELLI, Gazz. chim. ital., **66**, 744 (1936).

⁹ G. SEMERANO, Atti della Reale Accademia d'Italia, vol. VIII, 255 (1937).

eseguita, avevano però posto in evidenza alcune difficoltà che s'incontrano quando si voglia impiegare il metodo per scopi quantitativi.

Si sono fatte perciò alcune esperienze per stabilire se le onde di diffusione degli anioni siano proporzionali alla concentrazione delle soluzioni, quando si operi in condizioni facilmente riproducibili come sono quelle di esatta neutralità.

Dapprima furono studiate le soluzioni contenenti uno solo degli acidi, poi quelle delle miscele dei due in diversi rapporti. Per la determinazione dell'acido maleico nel fumarico furono usati i sali di calcio dei due acidi disciolti in una soluzione di cloruro di ammonio; per la determinazione dell'acido fumarico nel maleico i sali di litio in cloruro di litio.

Parte Sperimentale.

A soluzioni di cloruro di ammonio o di litio, di concentrazione sufficiente da rendere la resistenza elettrica del liquido trascurabile, furono aggiunte gradualmente quelle di maleinato (e fumarato) neutro di calcio o di fumarato (e maleinato) neutro di litio.

T a b e l l a II.

Soluzione di fumarato di litio in cloruro di litio 10^{-1} n.

Esp. n°.	Concentrazione del fumarato (mole/litro)	Intensità della corrente di diffusione (10^{-7} amp.)		Potenziale di riduzione (volta)
		osservata	calcolata per la soluzione 10^{-4} molare	
7	$1,40 \cdot 10^{-3}$	58	4,1	—
8	$2,42 \cdot 10^{-3}$	102	4,1	—1,900
9	$3,22 \cdot 10^{-3}$	132	4,1	—1,878
10	$3,85 \cdot 10^{-3}$	160	4,2	—1,863
11	$4,36 \cdot 10^{-3}$	183	4,2	—1,848
12	$4,78 \cdot 10^{-3}$	202	4,2	—1,843
13	$5,13 \cdot 10^{-3}$	218	4,2	—1,839
			Media 4.2	

Tabella III.
Soluzione di fumarato e maleinato di calcio in cloruro di ammonio 4,8.10⁻¹ n.

Esp. n°.	Concentrazione (mole / litro)		Rapporto delle concen- trazioni Maleinato Fumarato	Intensità della corrente di diffusione (10-7 amp.)				Intensità della cor- rente di adsorbi- mento del Fumarato (10-7 amp.)		Potenziale di riduzione (volta)		
	Fumarato	Maleinato		Maleinato		Fumarato	osservata	calcolata per la soluzione 10-4 mol.	osservata	calcolata per la soluzione 10-4 mol.	Maleinato	Fumarato
				osservata	calcolata per la soluzione 10-4 mol.							
14	3,57.10-3	—	0,0	—	—	169	4,7	183	5,1	—	—	
15	2,97.10-3	1,70.10-3	0,6	85	5,0	145	4,9	173	5,8	-1,292	-1,554	
16	2,55.10-3	2,92.10-3	1,2	145	5,0	122	4,8	165	6,6	-1,284	-1,558	
17	2,23.10-3	3,83.10-3	1,7	190	5,0	107	4,8	160	7,2	-1,272	-1,560	
18	1,98.10-3	4,54.10-3	2,3	232	5,1	—	—	—	—	-1,264	-1,566	
19	1,98.10-3	4,54.10-3	2,3	233	5,1	94	4,8	149	7,5	-1,264	-1,567	
20	1,78.10-3	5,10.10-3	2,9	266	5,2	85	4,8	141	7,8	-1 260	-1,569	
21	1,62.10-3	5,57.10-3	3,5	295	5,3	80	4,9	139	8,6	-1,258	—	
				Media 5,1			Media 4,8					

Per le soluzioni dei soli cloruri alcalini e per quelle preparate successivamente con le aggiunte dei sali degli acidi organici, furono rilevate le corrispondenti curve „corrente-tensione“ impiegando la solita disposizione polarografica ¹⁰, con un galvanometro della sensibilità di $5 \cdot 10^{-7}$ amp./mm./m.

Le esperienze furono eseguite a 18° C. e, dato che il valore del potenziale di riduzione degli anioni è notevolmente negativo, senza eliminare dalle soluzioni l'ossigeno atmosferico disciolto; esse risultarono, così, di più semplice e molto più rapida esecuzione.

Nel computo dell'altezza delle „onde di diffusione“ degli anioni fu tenuto conto del decorso delle curve di polarizzazione che si ottengono con il solo solvente. I potenziali di riduzione furono determinati nel solito modo ¹¹.

I risultati delle misure sono riportate dalle tabelle seguenti.

T a b e l l a IV.

Soluzione di fumarato e maleinato di litio in cloruro di litio
10⁻¹ n.

Esp. N°.	Concentrazione (mole / litro)		Rapporto delle concen- trazioni $\frac{\text{Fumarato}}{\text{Maleinato}}$	Intensità della corrente di diffusione del Fumarato (10 ⁻⁷ amp.)		Potenziale di riduzione del Fumarato (volta)
	Maleinato	Fumarato		osservata	calcolata per la soluzione 10 ⁻⁴ mol.	
22	$4,81 \cdot 10^{-3}$	—	0,0	—	—	—
23	$4,17 \cdot 10^{-3}$	$1,52 \cdot 10^{-3}$	0,4	55	3,7	—
24	$3,57 \cdot 10^{-3}$	$2,61 \cdot 10^{-3}$	0,7	100	3,8	—1,899
25	$3,17 \cdot 10^{-3}$	$3,42 \cdot 10^{-3}$	1,1	137	4,0	—1,873
26	$2,84 \cdot 10^{-3}$	$4,06 \cdot 10^{-3}$	1,4	162	4,0	—1,857
27	$2,58 \cdot 10^{-3}$	$4,56 \cdot 10^{-3}$	1,8	192	4,2	—1,843
28	$2,36 \cdot 10^{-3}$	$4,98 \cdot 10^{-3}$	2,1	188	3,8	—1,853
29	$2,17 \cdot 10^{-3}$	$5,32 \cdot 10^{-3}$	2,5	211	4,0	—1,844
					Media 3,9	

¹⁰ G. SEMERANO, Il Polarografo. Sua teoria e applicazioni. A. Draghi, Padova, 1933.

¹¹ G. SEMERANO, Gazz. chim. ital., **62**, 518 (1932).

Le fig. 1 e 2 rappresentano graficamente la dipendenza del potenziale di riduzione dell'anione maleico e del fumarico dalla concentrazione delle soluzioni. I cerchietti si riferiscono alle soluzioni contenenti uno solo di questi due anioni (Esp. 1—13), i quadrati alle soluzioni miste (Esp. 14—29).

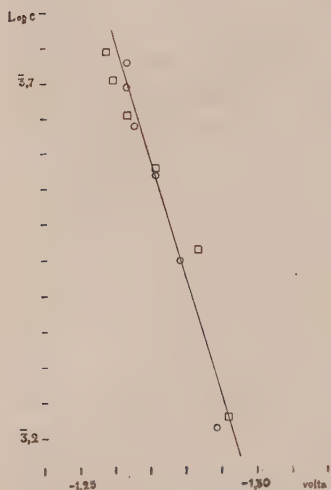


Fig. 1. Relazione tra il potenziale di riduzione e la concentrazione dell'anione maleico nella soluzione.

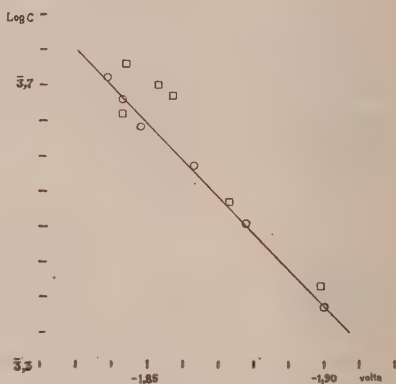


Fig. 2. Relazione tra il potenziale di riduzione e la concentrazione dell'anione fumarico nella soluzione.

Discussione dei risultati.

Dall'esame delle tabelle precedenti risulta che il metodo polarografico permette, oltre al riconoscimento qualitativo, anche il dosamento microquantitativo dell'acido maleico e del fumarico nelle loro miscele.

L'intensità della corrente elettrica costante, che si stabilisce quando il potenziale catodico è sufficientemente più negativo di quello di riduzione dell'anione bivalente delle due sostanze, è infatti esattamente proporzionale alla concentrazione della sostanza organica riducibile.

Le determinazioni debbono essere eseguite in soluzione neutra o appena alcalina, impiegando i sali di calcio in cloruro di ammonio

per il dosamento del maleico nel fumarico e i sali di litio in cloruro di litio per il dosamento del fumarico nel maleico.

In queste condizioni, i due acidi possono essere dosati agevolmente anche in presenza di un eccesso di uno di essi o di altre sostanze indifferenti.

Le curve di riduzione dell'anione fumarico, ottenute elettrolizzando il fumarato di calcio in cloruro ammonico, presentano piccoli massimi dell'intensità di corrente¹²; l'altezza di questi massimi aumenta con il diminuire della concentrazione del fumarato nella soluzione.

Dai valori riportati nelle tabelle e dai diagrammi delle fig. 1 e 2 risulta poi che il potenziale di riduzione dell'anione maleico varia molto meno con la concentrazione di quello del fumarato. Se, accanto a questo fatto, si tiene presente che le onde di diffusione del maleinato si sviluppano molto più rapidamente di quelle del fumarato, se ne deduce che la ricerca di tracce di acido maleico nel fumarico è più sensibile di quella di piccole quantità di acido fumarico nel maleico.

R i a s s u n t o.

Il metodo polarografico si presta, oltre che alla ricerca qualitativa, anche al microdosamento quantitativo degli acidi fumarico e maleico da soli, nelle loro miscele e in presenza di sostanze indifferenti. In condizioni particolari, le quantità che possono essere ancora riconosciute e dosate si aggirano sui 0,01 γ e per quantità maggiori di 1 γ la determinazione quantitativa può essere eseguita con un'esattezza superiore a $\pm 1\%$. La ricerca dell'acido maleico nel fumarico è più sensibile di quella del fumarico nel maleico.

Zusammenfassung.

Die quantitative Mikroanalyse von Gemischen der Fumar- und Maleinsäure.

Die bisher vorgeschlagenen Bestimmungsmethoden von Malein- und Fumarsäure nebeneinander gründen sich entweder auf die ge-

¹² J. HEYROVSKÝ, „Actualités Scientifiques et Industrielles“; 90. Réunion Internationale de Chimie Physique. fasc. 10 (1933).

ringe Löslichkeit der Fumarsäure in Wasser oder auf den Unterschied der ersten elektrolytischen Dissoziationskonstanten oder endlich auf die Bildung verschiedener (z. B. p-Nitrobenzyl-) Ester.

Alle diese Methoden eignen sich nicht für eine quantitative Mikrobestimmung beider Säuren. Dagegen finden die Verf. die von SCHWAER (1932) vorgeschlagene Methode am besten: Sie besteht im Prinzip in der Messung der Reduktionspotentiale der Säuren unter bestimmten Bedingungen. Da die Reduktionspotentiale der undissoziierten Säuren, also in saurer Lösung, wenig verschieden sind, arbeiten die Verf. in genau neutralen Lösungen. Zur Bestimmung der Maleinsäure neben Fumarsäure werden die Kalziumsalze, gelöst in einer Lösung von Chlorammonium, benützt, zur Bestimmung der Fumarsäure neben Maleinsäure eine Lösung der Lithiumsalze in einer Lithiumchloridlösung.

Das Reduktionspotential der Maleinsäure liegt unter diesen Bedingungen, je nach der Konzentration, zwischen -1.29 und -1.26 V, das der Fumarsäure zwischen -1.90 und -1.84 V im untersuchten Konzentrationsbereich. Die Messung der Potentiale geschieht mit dem Polarographen. Die Höhen der „Wellen“ auf dem erhaltenen Diagramm sind genau proportional den Konzentrationen der beiden Säuren. Verf. finden die Genauigkeit der quantitativen Bestimmung, wenn es sich um mehr als 1γ der Säuren handelt, zu $\pm 1\%$. Die Bestimmung der Maleinsäure neben Fumarsäure läßt sich genauer durchführen als die umgekehrte Bestimmung, weil das Reduktionspotential der Maleinsäure sich mit der Konzentration weniger ändert als das der Fumarsäure. (Vgl. auch die Fig.)

EIN NEUES VERFAHREN ZUM NACHWEIS GERINGER MENGEN NIOB UND TANTAL IN MINERALIEN, GESTEINEN UND METALLEN.

Von

I. P. ALIMARIN und B. I. FRIED.

Moskau, Institut für Mineralrohstofforschung S. U.

(Eingelangt am 21. Juni 1937.)

Die Anwendung der Phenylarsinsäure $C_6H_5OAs(OH)_2$ als Reagens in der chemischen Analyse, geht auf A. RICE, H. FOGG und JAMES¹ zurück. Diese Autoren haben gezeigt, daß das Zirkonium-Ion in stark sauren Lösungen mit Phenylarsinsäure einen weißen Niederschlag bildet.

Im weiteren benutzten J. KNAPPER, K. CRAIG und G. CHANDLEE² die Phenylarsinsäure zur quantitativen Bestimmung des Zinns (IV), welches damit ebenfalls eine in Säuren schwerlösliche Verbindung bildet. Beim Studium der von den genannten Autoren vorgeschlagenen Methoden der quantitativen Bestimmung von Zirkonium und Zinn haben wir unsere Aufmerksamkeit darauf gelenkt, daß Niob und Tantal ähnliche Reaktionen ergeben. Diese Eigenschaft der Erdsäuren wurde nutzbar gemacht, um dieselben in Mineralien und Legierungen nachzuweisen, sowie quantitativ, in Gegenwart einer ganzen Reihe anderer Elemente zu bestimmen.

In der vorliegenden Abhandlung wird nur die Frage der quantitativen Bestimmung von Niob und Tantal behandelt.

Der Teil der Arbeit, der die Frage der quantitativen Bestimmung behandelt, wird in der nächsten Zeit, in einer besonderen Mitteilung veröffentlicht.

Experimentelle Untersuchungen.

Die Versuche zeigten, daß in einer stark salzsauren, schwefelsauren und salpetersauren Lösung, die auch Weinsäure, Zitronensäure, Oxalsäure oder Salizylsäure enthalten kann, Niob und Tantal durch Phenylarsinsäure, quantitativ, als weißer, flockiger Niederschlag, gefällt werden. Dieser Niederschlag ist in heißer konzentrierter Schwefelsäure, konzentrierter Phosphorsäure, Am-

¹ J. Amer. Chem. Soc., 48, 895 (1926).

² Ibid., 55, 3945 (1933).

moniak, Wasserstoffsuperoxyd, Aceton, sowie Äthylalkohol löslich. Die Zusammensetzung des Niederschlags entspricht nicht etwa der Formel $(\text{Nb}, \text{Ta})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{OAsO}_2)_5$, da dieser wesentlich höhere Mengen Niob und Tantal aufweist.

Eine ähnliche Reaktion in weinsaurer Lösung zeigen nur Zirkonium, Hafnium und Zinn.

Geringe Mengen Titan stören den Nachweis der Erdsäuren nicht, da Titan in heißer 2—3 N-Salzsäure etwas löslich ist, größere Mengen werden aber teilweise mitgefällt.

Im Verlauf des Studiums dieser Reaktion wurden wir auf die induzierte Fällung des Titans in Gegenwart der Erdsäuren aufmerksam gemacht. Eine ähnliche Erscheinung wurde früher von F. FEIGL^{3, 4} bei der Fällung des Zirkoniums durch Arsensäure

Tabelle 1. Die Reaktionen der Elemente mit Phenylarsinsäure in weinsaurer Lösung.

I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII	
a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
H															
Li		Be		B		C		N		O		F			
Na		Mg		Al		Si		P		S		Cl			
K		Ca		(Se)		(Ti)		V		Cr		Mn		Fe Co Ni	
Cu		Zn		(Ga)		Ge		As		Se		Br			
(Rb)		Sr		V		(Zr)		(Nb)		Mo		(Ma)		(Ru)(Rh)(Pd)	
Ag		Cd		(In)		(Sn)		Sb		Te		I			
(Cs)		Ba		La-Lu		(Hf)		(Ta)		W		Re		(Os)(Ir)Pt	
Au		Hg		Tl		Pb		Bi		(Po)		—			
		(Ra)		(Ac)		Th		(Pa)		U					

○ Werden quantitativ ausgefällt.

⊖ Werden teilweise niedergeschlagen.

() Nicht untersucht.

³ F. FEIGL, P. KRUMHOLZ und E. RAJMAN, Mikrochemie, 9, 395 (1931).

⁴ F. FEIGL, E. RAJMAN, ibid, 19, 60 (1935).

oder durch Derivate der Phenylarsinsäure beobachtet. Die übrigen Elemente bilden diese Niederschläge nicht (siehe Tabelle 1). Das Fluorion verhindert die Ausfällung, da in diesem Falle beständige Komplexverbindungen gebildet werden.

Der Einfluß des Zinns kann bequem beseitigt werden, indem dieses mit Schwefelwasserstoff in weinsaurer Lösung gefällt wird.

Somit wird die Reaktion unbrauchbar nur in dem Falle, wenn Zirkonium oder größere Mengen Titan vorhanden sind.

Die Ausführung der Reaktion.

Ein Tropfen der zu untersuchenden weinsäuren Lösung von Erdsäuren wird in ein kleines Reagenzglas gebracht mit 0,1 cm³ 20%iger Weinsäure und 1 cm³ Salzsäure (Spez. Gew. 1,12) versetzt, und bis zum Sieden erhitzt, worauf 2 cm³ einer gesättigten wässerigen Lösung der Phenylarsinsäure zugegeben werden. Die Anwesenheit von Niob und Tantal wird an der Trübung der Lösung (die Trübung tritt in Gegenwart des Tantals sofort ein, dagegen, wenn nur Niob anwesend ist, erscheint sie erst nach einigen Minuten) oder an der Bildung eines weißen flockigen Niederschlags, der in NH₄OH löslich ist und nach dem Ansäuern aus der Lösung wieder ausfällt, erkannt.

Bei sehr geringen Konzentrationen der Erdsäuren empfiehlt es sich, die Trübung im konvergierenden Lichtstrahlenbündel (als sogenannten Tyndallkegel) zu beobachten. Zu diesem Zweck benutzten wir die Einrichtung, die auf Abb. 1 abgebildet ist.



Abb. 1.

Die Empfindlichkeit der Reaktion.

Erfassungsgrenze — $(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_5$ — 2γ in 1 cm³.

Grenzkonzentration — 1 : 500.000 und 1 : 2.000.000 im konvergierenden Strahlenbündel.

Grenzverhältnis — $(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_5$: TiO_2 — 1 : 10.

Die von uns vorgeschlagene Reaktion zum gemeinsamen Nachweis von Niob und Tantal weist eine Reihe von Vorzügen gegenüber der von W. SCHOELLER⁵ empfohlenen Reaktion „der weinsauren Hydrolyse“ auf. Die beschriebene Reaktion ist empfindlicher als diejenige von SCHOELLER. Nach seinen Angaben beträgt die Erfassungsgrenze bei „der weinsauren Hydrolyse“ 30 γ in 1 cm³ und das zulässige Grenzverhältnis $M_2O_5 : TiO_2$ ist gleich 1 : 5, wobei das Zirkonium und das Zinn ebenfalls abwesend oder vorher aus der zu untersuchenden Lösung entfernt sein müssen.

Der Nachweis von Niob und Tantal in Mineralien und Gesteinen.

A. Mineralien, die Zirkonium und größere Mengen Titan nicht enthalten.

Die fein zerkleinerte Probe wird mit der zehnfachen Menge Kaliumpyrosulfat in einem kleinen Reagenzglas aufgeschlossen. Die noch flüssige Schmelze verteilt man an den Wänden, läßt in dünner Schicht erstarren und löst nach der Abkühlung in 20%iger Weinsäure. Ohne die Kieselsäure abzufiltrieren, wird die schwach saure Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt.

Der Niederschlag, der aus SiO_2 und Schwermetallen, darunter auch Zinn, besteht, wird abfiltriert, und aus dem Filtrat der Überschuß an Schwefelwasserstoff durch Auskochen entfernt.

Sodann wird mit Salzsäure angesäuert, wobei der Säurezusatz so bemessen wird, daß der Gehalt der letzteren in der Lösung 2—3 N beträgt. Zu der heißen Lösung wird schließlich ein Überschuß der wässrigen Lösung von Phenylarsinsäure zugegeben.

Falls Niob und Tantal anwesend sind, tritt eine Trübung der Lösung ein, oder es fällt ein weißer flockiger Niederschlag aus. Statt Phenylarsinsäure kann eine salzsaure Lösung von Paradimethylaminoazophenylarsinsäure verwendet werden. Die letztere Verbindung gibt in weinsaurer Lösung einen grellroten Niederschlag, und auf dem mit diesem Reagenz imprägnierten Papier bildet sich ein dunkelbrauner Fleck, der beim Eintauchen des Papierstreifens in eine warme 1 N-Salzsäurelösung nicht verschwindet. Allerdings ist diese Reaktion weniger empfindlich als die oben beschriebene, wo die Trübung der Lösung durch Phenylarsinsäure nutzbar gemacht wird. Wenn man die Anwesenheit des Zirkoniums

⁵ Analyst, 453 (1929).

und größerer Mengen Titan vermutet, so wird der Niederschlag abfiltriert und im Porzellantiegel ausgeglüht. Die Pentoxyde werden mit Kaliumpyrosulfat geschmolzen, die Schmelze in 10%iger Schwefelsäure, die 1—2 cm³ 30%igen H₂O₂ enthält, gelöst und die Lösung mit dem zehnfachen Überschuß von Natriumphosphat versetzt. Das Auftreten eines Niederschlags oder einer intensiven Orangefärbung zeigt die Anwesenheit des Zirkoniums oder des Titans an.

B. Mineralien, die Zirkonium und Titan enthalten.

Die fein pulverisierte Probe wird mit Kaliumpyrosulfat aufgeschlossen, und die Schmelze in einer 5%igen Lösung von Pyrogallol gelöst. Eisen, Zirkonium und Titan bilden dabei Pyrogallate und gehen in Lösung, der sie eine dunkle braunrote Färbung verleihen ^{6, 7, 8}. Der größte Teil des Niob als brauner und des Tantals als zitronengelber Niederschlag bleibt ungelöst.

Falls der Gehalt an Erdsäuren bedeutend ist, behält der lockere unlösliche Rückstand die Form der Schmelzstücke.

Die Pyrogallollösung wird mit einem Überschuß von NH₄OH bis zum Auftreten eines starken Geruchs versetzt und erwärmt, wobei der Niederschlag der Erdsäuren sich löst, und die Flüssigkeit durchsichtig und etwas heller wird. Der Ammoniakzusatz ist erforderlich, um die Schwefelsäure zu neutralisieren. Sodann wird die alkalische Lösung mit Salzsäure neutralisiert und hernach ein Überschuß derselben zugesetzt, der so bemessen ist, daß der Säuregehalt der Lösung annähernd 1 N beträgt. Nach dem Erwärmen bis zum Sieden wird der flockige dunkelbraune Niederschlag des Niob und Tantals abfiltriert, mit 1%iger Salzsäure angesäuerten Pyrogallollösung ausgewaschen und im Porzellantiegel geglüht. Durch einmalige Trennung werden Eisen und andere Elemente gänzlich entfernt, bis auf das Titan, welches, falls in größerer Menge (wie z. B. im Rutil, Ilmenorutil u. a.) enthalten, teilweise

⁶ A. ROSENHEIM und O. SORGE, Ber. dtsh. chem. Ges., **53**, 932 (1920).

⁷ A. ROSENHEIM und E. ROEHRICH, Ztschr. anorg. allg. Chem., **204**, 342 (1932).

⁸ H. FUNK und K. NIEDERLÄNDER, Ber. dtsh. chem. Ges., **61**, 249 (1928); **62**, 1688 (1929).

in den Niederschlag gelangt. Bei der Analyse von Mineralien dieser Art ergibt sich die Notwendigkeit, die Abscheidung nach der angegebenen Methode wiederholt vorzunehmen.

Die ausgeglühten Oxyde werden mit Kaliumpyrosulfat geschmolzen und die Schmelze in 20%iger Weinsäurelösung gelöst. Falls Kieselsäure und Zinn vorhanden sind, werden sie wie oben unter „A“ beschrieben, entfernt, worauf die Reaktion mit Phenylarsinsäure ausgeführt wird.

Nach unseren Versuchen sind die Erdsäuren in der salzsauren Pyrogallollösung ebenso wenig löslich, wie in der Tanninlösung; anderseits aber, ist die Löslichkeit des Titans und des Zirkoniums in Pyrogallol bedeutend größer, als in der Tanninlösung, und infolgedessen verläuft die Trennung durch Pyrogallol unvergleichlich günstiger.

Die Trennung vom Niob und Tantal von Titan und Zirkonium durch Schmelzen mit K_2CO_3 ⁹ und Extraktion der Schmelze mit Kaliumhydroxyd, ergab bei unseren Versuchen kein befriedigendes Resultat, da ein bedeutender Teil des Titans und des Zirkoniums in Lösung ging.

C. Silikat-Mineralien und Gesteine.

Die Probe wird in einer Platinschale mit Fluß- und Schwefelsäure aufgeschlossen, worauf die Masse in 20%iger Weinsäure gelöst wird. Der unlösliche Rückstand wird abfiltriert und mit Kaliumpyrosulfat geschmolzen; die Schmelze löst man in 20%iger Weinsäurelösung und vereinigt diese Lösung mit dem schwefelsauren Filtrat. Die Schwermetalle werden durch Schwefelwasserstoff gefällt. Nach der Entfernung des überschüssigen Schwefelwasserstoffes durch Auskochen werden zu der heißen Lösung HCl und 25 cm³ einer gesättigten wässerigen Phenylarsinsäurelösung zugegeben. Das Auftreten einer Trübung oder eines weißen Niederschlags zeigt die Anwesenheit des Niobiums und des Tantals an. Falls das Gestein Zirkonium und über 0,5% Titan enthält, wird der Niederschlag abfiltriert, ausgeglüht und weiter, wie unter „B“ angegeben, analysiert.

⁹ W. SCHOELLER und WATERHAUSE, Analyst, 515 (1928).

Der Nachweis des Niob und des Tantals in Stählen.

Die Stahlprobe in Form von Spänen wird in Salzsäure gelöst und die Lösung nach der Oxydation mit Salpeter bis zur Trockne eingedampft. Der unlösliche Rückstand wird abfiltriert und geglüht, worauf er, wie unter „A“ oder „B“ angegeben, je nachdem, ob er Titan und Zirkonium enthält, weiter behandelt.

Nach der angegebenen Methode konnten wir leicht innerhalb 30 Minuten in einer 0,5—1 mg schweren Mineralprobe (Columbit, Tantalit) Niob- und Tantalgehalt nachweisen.

Ebenso bot es keine Schwierigkeiten, die Anwesenheit dieser Elemente im Wolframit, Ilmenorutil, Titanomagnetit, Kassiterit (nach der Reduktion mit Wasserstoff), in Schlichen und Silikatgesteinen nachzuweisen, nur mußte man in diesem Falle Einwagen von 0,5 bis 1 gr. anwenden.

Die Synthese der Phenylarsinsäure ist sehr einfach und kann in einem beliebigen Laboratorium nach der Methode von PALMER und ADAMS^{10, 11} ausgeführt werden.

Zusammenfassung.

Es wird ein neues Verfahren zum Nachweis von Niob und Tantal in Mineralien, Gesteinen und Stählen vorgeschlagen. Die angeführten Elemente bilden in stark saurer weinsäurehaltiger Lösung mit Phenylarsinsäure weiße schwerlösliche Niederschläge.

Die Reaktion wird beeinträchtigt durch die Anwesenheit überwiegender Mengen Zinn, Zirkonium und Titan. Die zwei zuletzt genannten Elemente können aber zuvor mit Pyrogallol abgetrennt werden.

Die Empfindlichkeit der Reaktion beträgt $2 \gamma \text{ (Nb, Ta)O}_5 \text{ l cm}^3$.

¹⁰ J. Amer. Chem. Soc., 44, 1361 (1922).

¹¹ "Organic Syntheses", An Annual publication of satisfactory Methods for the Preparation of organic Chemicals. Vol. IV (1924), New York.

DIE ANWENDUNG ORGANISCHER REAGENZIEN UND KOMPLEXVERBINDUNGEN IN DER ANALYTISCHEN CHEMIE.*

Von

J. V. DUBSKÝ.

Aus dem Institute für analytische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät der MASARYK-Universität Brno.

(Eingelangt am 28. Juni 1937.)

Die analytische Chemie bediente sich stets aller Hilfsmittel der einzelnen Zweige des großen Forschungsgebiets der Chemie und es wird uns nicht überraschen, daß auch die organische Chemie und die Komplexchemie zu diesem Zweck ihren großen Beitrag liefern mußten. Eher dürfte es uns überraschen, daß eine systematische Anwendung der organischen Reagenzien und der komplexen Verbindungen erst in den letzten Jahren intensiver in den Vordergrund tritt. Die Ursache dieser verspäteten systematischen Arbeit dürfte einerseits darin liegen, daß die organische Chemie alle Kräfte anwenden mußte, um ihr großes Gebiet einigermaßen zu bewältigen, anderseits die Komplexchemie erst seit 1893 systematisch von ALFRED WERNER und seinen zahlreichen Mitarbeitern studiert wurde und die ersten 25 Jahre nur von dieser systematischen Arbeit in Anspruch genommen waren.

Die großen, genialen anorganischen und organischen Forscher mußten die ganze Aufmerksamkeit ihrem bedeutenden Ziele widmen und es darf uns nicht wundern, daß die vielen Nebenprobleme, weniger wichtig für die organische, bzw. Komplexchemie, aber von größter Bedeutung für die analytische Chemie, nicht berücksichtigt werden konnten.

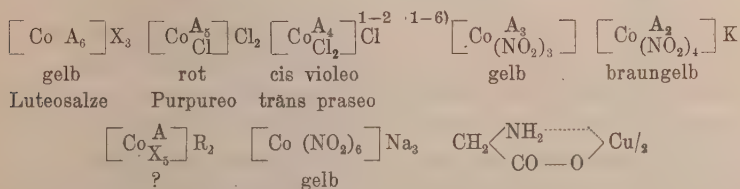
Ungezählte, außerordentlich interessante Farb- und Erkennungsreaktionen wichtiger organischer Verbindungen sind in der überwältigenden Fülle der chemischen Arbeit begraben und nur hie und da, meist zufällig, wird auch die analytische Chemie berei-

* Nach den Vorträgen (am 3. bis 7. Mai 1937) im organischen Institut von Prof. Dr. H. J. BACKER, Universität Groningen.

chert. Und wenn wir auch solche positive Anzeichen analytischer Reaktionen finden, so wird die Aufmerksamkeit kaum dem Aufklären der Ursachen der Färbung, bzw. der Konstitutionsermittlung der entstehenden farbigen Verbindungen geschenkt.

Übrigens ist dies ein Erbteil der ältesten Anzeichen der chemischen Reaktionen. PLINIUS bewies Fälschungen des Grünspans mit Galläpfelextrakt, bzw. mit gebeiztem Papier. Galläpfelextrakt wäre also eins der ersten organischen Reagenzien, bzw. Reagenspapiere. BOYLE erkannte Säuren durch Rotfärbung der Lackmus-, Veilchen-, bzw. Kornblumentinktur. Alkalien erkannte er durch die Rotfärbung gelber Pflanzenfarbstoffe. Pflanzensäfte benutzte er als Tinktur oder als Reagenspapiere. Eine große Menge verschiedenster Pflanzen, resp. Pflanzensäfte wurde auf ihre Reaktion mit Säuren und Basen geprüft. Stets noch werden neue Pflanzenindikatoren entdeckt, oberflächlich ihre Wirksamkeit beschrieben, obwohl KOLTHOFF ausdrücklich darauf hinwies, daß wir in dieser Hinsicht vollauf versorgt sind. Freilich, unsere Versuche mit den beiden Universalindikatoren für das saure und das basische Gebiet zeigten uns, daß es erwünscht wäre, wenn uns die Organiker durch systematische Arbeit mit der Synthese bestimmter, erwünschter Indikatoren bereichern würden (zielbewußte Arbeit). BERGMANN konnte Alkalien mit wässrigem Extrakt des brasilianischen Holzes, Eisen mit Galläpfeltinktur nachweisen und das Blutlaugensalz wurde als eines der ersten Komplexsalze zum Nachweis von Eisen, Kupfer, bzw. Mangan verwendet.

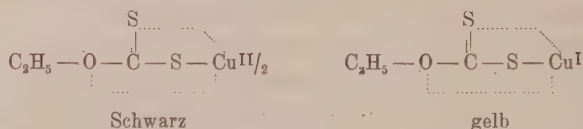
Ein neues ungeahntes Aufblühen der analytischen Chemie folgte der Auffindung und Aufklärung der Konstitution der Komplexsalze, insbesondere der sogenannten inneren Komplexsalze¹.



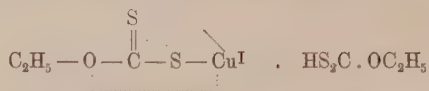
Die Komplexsalze haben den Chemiker stets interessiert durch ihre große Krystallisationsfähigkeit und Farbenmannigfaltigkeit.

¹ A = NH₃.

Die inneren Komplexsalze sind förmlich auffallend durch ihre charakteristische Farbe (so z. B. die grünen Nickelsalze sind beim Formen ihrer Komplexsalze gelb oder rot gefärbt); ihre Unlöslichkeit im Wasser und Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, das sind alles Eigenschaften, die sich der Analytiker erwünscht, bei der Verwendung passender Reagenzien. Wie leicht ist es, das Kupfer, bzw. den Schwefelkohlenstoff nachzuweisen als Xanthogenat. Wir geben zum Natriumalkoholat etwas Schwefelkohlenstoff und etwas Kupfersalzlösung und beobachten die Bildung zuerst einer schwarzen und dann einer gelben Verbindung. Es erforderte viel Arbeit, die Konstitution dieses Kupfersalzes aufzuklären, aber wir wissen nun, daß das gelbe Salz das Kuprosalz und die sich zuvor bildende schwarze Verbindung das labile Kuprisalz sei (eventuelle Bildung von Tri-thiokarbonaten nicht ausgeschlossen).



Diese Erkenntnis ist von Bedeutung, denn wir können mit Recht voraussetzen und dies wurde durch Beobachtungen bestätigt, daß die Kupferverbindungen, bei denen das Schwefelatom am Kupfer gebunden ist, nicht Kuprisalze sind, sondern Kuprosalze. In der Literatur finden wir zwar einzelne Kuprisalze beschrieben, aber das sind meist ältere Beobachtungen und falls die analytischen Daten übereinstimmen, haben wir es mit einem sauren Kuprosalz zu tun.



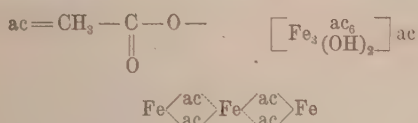
Den von HLASIWETZ entdeckten Xanthogenaten widmete später ROSENHEIM seine Aufmerksamkeit und konnte nachweisen, daß das von HLASIWETZ beschriebene Kobaltosalz eigentlich ein Kobaltisalz sei. Also haben wir hier die merkwürdige Tatsache, daß die direkte Bindung des Schwefels an das zweiwertige Kupfer dasselbe reduziert zu einem einwertigen Kupfer und zweiwertiges Kobalt wird oxydiert zum Kobaltisalz. Das Nickel bleibt unver-

ändert zweiwertig. Sehr interessant dürften die Antworten lauten, warum diese Reaktionen so verlaufen.

Meine Mitarbeiter VRETOS, BEER, IZDEBSKA-DOMANSKA, APTEKMAN haben die Beobachtungen ROSENHEIMS bestätigt und einwandfrei bewiesen, daß die Xanthogenate innere Komplexsalze sind mit einem oder zwei Vierringen und nicht etwa mehrkernige Verbindungen, wie sie WEINLAND nachweisen konnte bei den organischen Karbonsäuren.

Wir haben hier einen typischen Unterschied in der Salzbildung der Carboxylgruppe $-\text{CO}_2\text{H}$ und der analogen Dithiogruppe $-\text{CS}_2\text{H}$. Es dürfte interessieren, daß DÉLEPINE später die Existenzfähigkeit auch der Kobaltloxanthogenate nachweisen konnte.

Wir wollen jetzt einige Aufmerksamkeit der Carboxylgruppe widmen. Einer der ältesten Nachweise der Karbonsäuren ist das Auftreten von farbigen Reaktionen mit Ferrisalzen. Das sind sämtlich außerordentlich alte Beobachtungen. Es ist das große Verdienst von WEINLAND nachgewiesen zu haben, daß die Ursache dieser Farbreaktionen die Bildung sehr bemerkenswerter mehrkerniger Verbindungen sei, der sogenannten Triferrikomplexe. Die bekannte Acetatreaktion mit Ferrichlorid führt nicht zu dem sogenannten basischen Acetat, sondern zu einem Triferriacetat



Auch das in analytischer Hinsicht in Frage kommende basische Acetat ist eine solche mehrkernige Verbindung. Wir können weitergehen und sagen, normale Salze organischer Säuren der dreiwertigen Metalle kennen wir überhaupt nicht. In der Literatur sind freilich solche normale Salze beschrieben, aber die nähere Untersuchung derselben bewies, daß es sich ebenfalls um Triferrikomplexe handelt. Auch das Chrom bildet solche dreikernige Komplexe. War es nicht fast selbstverständlich, vorauszusetzen, daß die Xanthogenate auch solche mehrkernige Verbindungen sind? Und dennoch, die Molekulargewichtsbestimmungen bewiesen einwandfrei, daß es sich nicht um solche mehrkernige Verbindungen

handeln kann. Dies ist desto merkwürdiger, weil wir in den Xanthogenaten vierwertige Zyklen voraussetzen müssen. Wir wollen gleich die Sulfingruppe — SO_2H vergleichen. PILOTY war der erste, der die Tatsache beobachtete, daß die Eisensalze der Sulfinsäuren unlösliche gelbe Verbindungen seien. Das Ferrisalz zeigt also nicht die Eigenschaften eines normalen Salzes, so daß es nicht ausgeschlossen wäre, das Vorliegen eines Triferrikomplexsalzes anzunehmen, um so mehr als PILOTY die Verbindung nur mit einer Eisenbestimmung feststellte. Diesbezügliche Versuche zeigen jedoch, daß solche mehrkernige Verbindungen bei den Sulfinsäuren nicht vorliegen und dennoch ist es eine spezifische Fähigkeit der — SO_2H -Gruppe, nur unlösliche Ferrisalze zu bilden (nach den Versuchen von E. ORAVEC).

Die Ursache der Rotfärbung der Aminosäuren $\text{NH}_2 - \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$



mit Ferrisalzen war bis in die letzte Zeit ein Rätsel. Es lag nahe anzunehmen, daß Triferrikomplexe vorliegen, aber das Lösen dieses Problems erforderte deshalb soviel Mühe und Zeit, weil die sich bildenden Ferrisalze so leicht löslich sind.

Bei Triferrikomplexen der Essigsäure, der Benzoesäure etc. lagen unlösliche Verbindungen vor und deshalb war das Aufklären der Konstitution derselben leichter. Meinem Mitarbeiter Dr. LANGER gelang es schließlich, die Rotfärbung verursachenden Verbindungen in krystallisiertem Zustand zu isolieren und die zahlreichen Analysen sprechen dafür, daß weder Triferrikomplexe, noch die sogenannten Neutralsalze der Aminosäuren vorliegen von HORSFORD und PREIFFER, sondern basische Ferrisalze der Aminosäuren, die wir als Diolsalze

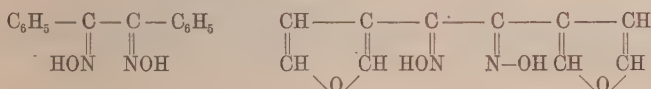


auffassen können, unter gleichzeitiger Addition von Aminosäuren. Die Aminosäuren gaben das erste klassische Vorbild eines inneren Kupferkomplexsalzes. H. LEY und G. BRUNI haben gleichzeitig dieselben Beobachtungen gemacht und die inneren Komplexsalze als solche näher charakterisiert. Das Metall, mit der Hauptvalenz an eine salzbildende Gruppe gebunden, hat die Möglichkeit, seine

Affinität abzusättigen an einer komplexbildenden Gruppe, z. B.

—CO^{•••}, —CS^{••}, —NH₂, =NH, >N^{••}, =N—OH, —NO^{••}, —NO₂, die für die Bildung von Verbindungen zyklischer Art, gemäß der BAYER'schen Spannungstheorie die Bildung von 5, bzw. 6 Ringen bevorzugt.

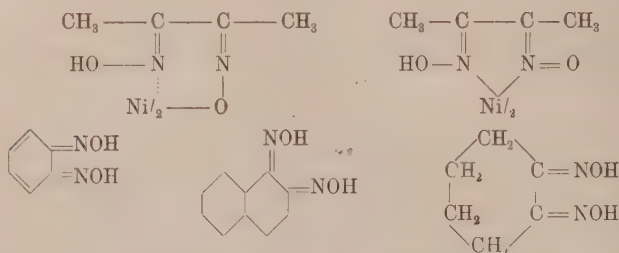
Eines der ältesten Beispiele eines solchen inneren Komplexsalzes, das in der analytischen Chemie erfolgreich verwendet wurde, ist das Dimethylglyoxim von TSCHUGAJEV. Viele Dioxime waren zuvor in der Literatur beschrieben, aber es war TSCHUGAJEV vorbehalten, die Entdeckung zu machen, daß solche Dioxime spezifische Reagenzien sind auf Nickel, unter Bildung roter, innerer Komplexverbindungen. Erst später zeigte es sich, daß auch die Palladiumsalze mit diesem Reagens typische gelbe Verbindungen geben. Bei den Dioximen haben wir auch ein vorzügliches Beispiel, wie die Frage dieses spezifischen Nickelreagens von den Analytikern bearbeitet wurde. BRUNCK arbeitete die quantitative Bestimmungsmethode aus. Durch die Vergrößerung des Moleküls wurde versucht, die Empfindlichkeit der Reaktion zu steigern (Benzildioxim, α-Furildioxim) F. W. ATACK, Analyst **38**, 316 (1913); A. B. SOULE, J. Am. Chem. Soc. **47**, 981 (1925).



FEIGL konnte die fehlerhaften Nickelbestimmungen in Gegenwart von Oxydationsmitteln (Salpetersäure) nicht nur aufklären, sondern durch Zugabe von Bleiperoxyd, eine zehnmal so empfindliche Reaktion auffinden mit vierwertigem Nickel (DH)₂Ni=0.

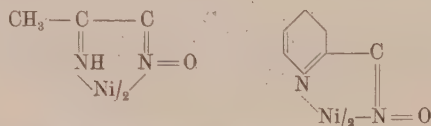
Überraschender Weise, auch die Konstitution dieser ältesten inneren Komplexverbindung der analytischen Chemie wurde erst in der letzten Zeit aufgeklärt. Die Cis-dioxime wurden als Transverbindungen von MEISENHEIMER erkannt und PFEIFFER konnte nachweisen, daß das Nickel mit Haupt- und Nebenvalenz am Stickstoff der beiden Dioximgruppen gebunden sei. In der analytischen Hinsicht bemerkenswert sind die Eigenschaften der aromatischen Dioxime, bei denen die spezifische Wirkung verschwindet; alle Metalle werden durch diese zweibasischen Säuren als gelbe Pulver ausgefällt. Auffallender Weise tritt die spezifische Wirkung wie-

der auf beim wasserlöslichen Cyklohexandion-dioxim (WALLACH, JAEGER, O. WALLACH, Ann. 437, 148 (1924).



Der aromatische Ring stört die spezifische Wirkung der Dioxime.

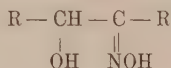
Es ist nicht notwendig, daß wir zwei Dioximgruppen haben; die eine Dioximgruppe können wir ersetzen durch eine NH-Gruppe, bzw. durch die Pyridylgruppe.



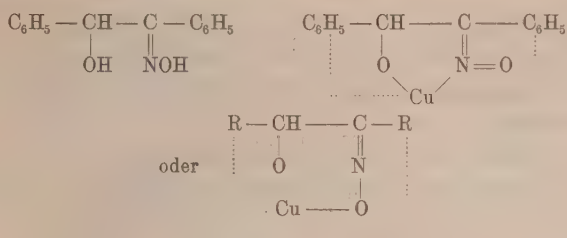
Bei diesen Dioximverbindungen haben wir das erste Beispiel der Nickel-spezifischen Gruppe.



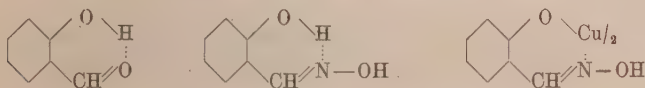
Ein zweites schönes Beispiel einer solchen spezifischen Gruppe ist die Kupfer-spezifische Atomgruppe der Acyloinoxime. Die Organiker haben Verbindungen der Oxyoxime stets charakterisiert durch die Bildung eines schleimigen grünen Niederschlags mit den Kupfersalzen. Es ist das Verdienst von FEIGL, diese Acyloinoxime



systematisch bearbeitet zu haben und das Benzoinoxim unter dem Namen des Kuprons als spezifisches Reagens in ammoniakalischer Lösung für Kupfer in den Handel zu bringen.



FEIGL nimmt an, das Kupfer sei gebunden sowohl durch die Hydroxylgruppe, als auch durch die Oximgruppe, unter gleichzeitiger Absättigung der Nebervalenzen des Kupfers an ungesättigtem Benzenring. Wir vermuten, es handelt sich um basische Kupfersalze der „Diol“-Art; diesbezügliche Versuche sind von Dr. LANGER noch nicht zu Ende geführt. Es dürfte interessieren, daß es dem unlängst verstorbenen Prof. EPHRAIM in der letzten Zeit gelang, ein solches billiges, leicht zugängliches Kupfer-spezifisches Reagens zu entdecken. Salicylaldehyd und Salicylaldoxim haben die meisten Chemiker schon in den Händen gehabt, aber erst EPHRAIM ist das Verdienst zuzuschreiben, Salicylaldoxim in essigsaurer Lösung in der analytischen Chemie verwendet zu haben.

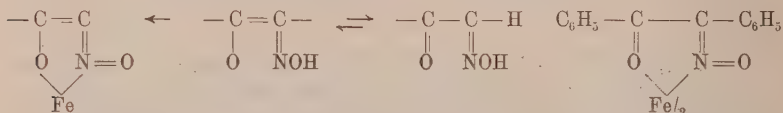


Gerade diese Entdeckung ist ein mahnender Finger für die Analytiker, nicht zu säumen, die ungezählten organischen Verbindungen einer kritischen Durchsicht zu unterziehen und auf abenteuerliche Entdeckungsfahrten nach neuen Reagenzien auszugehen.

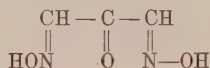
Ich bin völlig eins mit Prof. v. NIEUWENBURG, daß wir der mäßig oder wenig geeigneten Reagenzien mehr als genug haben, aber der vorzüglichen spezifischen Reagenzien mangelt es sehr. Und deshalb ist es notwendig, entweder die gesamten organischen Verbindungen einer kritischen Durchsicht zu unterziehen oder, was für einen Forscher reizender ist, systematische Untersuchungen einer Arbeitshypothese anzustellen, in Berücksichtigung der salzbildenden und komplexbildenden Gruppen und durch Kombination derselben, stets die Bildung eines 5- oder 6-Ringes bevorzugend, nach neuen spezifischen Atomgruppen zu suchen.

Warum sollte nicht eine solche Arbeitshypothese die Arbeitsrichtung der Analytiker beeinflussen, da wir doch gewöhnt sind, unsere Versuche im Lichte des periodischen Systems zu betrachten und auszuführen?

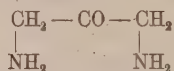
Falls wir die Hydroxylgruppe der Atomspezifischen Kupfergruppe ersetzen durch eine enolisierbare Ketogruppe



erhalten wir die Atomspezifische Gruppe für das zweiwertige Eisen. Vorläufig ist die Konstitution der entstehenden Verbindungen noch nicht sichergestellt! Die ersten Beobachtungen über das Auftreten der Eisenblaureaktion verdanken wir WHITELEY (1903). KRÖHNKE zeigte im Verlauf seiner organischen Arbeit, daß Isonitrosoacetophenon $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CO—CH=NOH}$ mit zweiwertigem Eisen eine in Chloroform lösliche Verbindung gibt. Mein Mitarbeiter Dr. KURAŠ (1929) hatt bei Gelegenheit einer systematischen analytischen Arbeit über die Oxime zeigen können, daß Diisonitrosoacetone



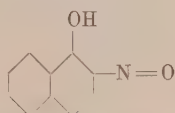
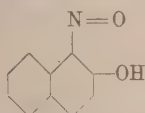
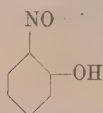
ein überaus empfindliches Reagens für zweiwertiges Eisen sei und dies erklärte uns die Tatsache, daß unser Natriumacetat (Spuren Eisen enthaltend) mit dem Reagens eine Blaufärbung gab. Und wieder kann ich darauf aufmerksam machen, daß viele Chemiker das Diisonitrosoacetone in den Händen hatten. Ich selber hatte in Leiden als Mitarbeiter von Professor FRANCHIMONT, vor mehr als 25 Jahren dieses Präparat in den Händen in großen Mengen zur Verarbeitung auf Diaminoacetone,



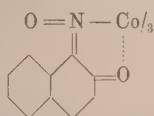
aber es lag bei uns kein Interesse für die analytische Arbeitsrichtung vor und dies verstärkt nur das von mir früher Gesagte, daß es nötig sei, daß die Organiker uns unterstützen und daß wir Analytiker die Organiker auf die gefundenen Gesetzmäßigkeiten

und auf die von uns benötigten organischen Verbindungen bestimmter Atomgruppierungen aufmerksam machen. Nicht unerwähnt sei, daß meinem früheren Mitarbeiter, der das Diisonitrosoaceton ebenfalls in den Händen hatte und seine Reaktionen studierte, die überaus große Empfindlichkeit der Reaktion nicht aufgefallen war.

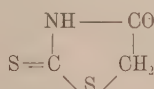
Dieselbe Gruppierung im aromatischen Ring führt uns zu o-Nitrosophenol und dem α -, bzw. β -Nitrosonaphthol.



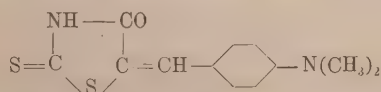
ILINSKI und VON KNORRE zeigten bereits im Jahre 1884, daß diese Atomgruppierung zu spezifischen Reagenzien führt, so zum Nachweis und zur Bestimmung von Kobalt. Diese Verbindung ist also das älteste organische Fällungsmittel. Auch hier sind die rotbraunen Kobaltisalze die stabile Form.



Die Silber-spezifische Gruppe ist die NH-Gruppe in zyklischen Verbindungen, wie sie z. B. im Rhodanin vorliegt.

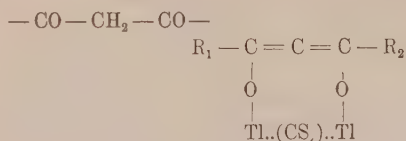


Nur das Silber, Quecksilber und Kupro-ion sind fähig, auch in saurer Lösung unlösliche Salze zu bilden (in alkalischem Milieu werden sämtliche Kationen ausgefällt). Da das Silbersalz des Rhodanins weiß ist, ist es von Bedeutung, daß man durch Einführung neuer Substituenten die Farbe vertiefen kann. Das Silbersalz des p-Dimethylaminobenzylidenrhodanins ist rot gefärbt:

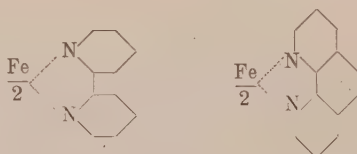


KUROWSKY entdeckte im Jahre 1910 einen sehr empfindlichen und spezifischen Schwefelkohlenstoffnachweis. FEIGL benutzte die-

se Beobachtung zum Auffinden einer Thallium-spezifischen Atomgruppe:



Für das zweiwertige Eisen haben spezifische Wirkung $\alpha\alpha'$ -Dipyridyl und $\alpha\alpha'$ -Phenanthrolin, intensiv rote säurebeständige Ferrosalze bildend:

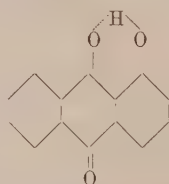


Es ist sehr bemerkenswert, daß die diesbezüglichen Ferrisalze labil sind. Merkwürdigerweise verschwindet bei 2,2-Pyridylchinolin und 2,2-Chinolylichinolin nach SMIRNOFF diese Reaktionsfähigkeit:

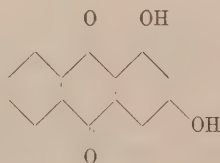


Eine für Zirkon spezifische Atomgruppe haben RIESE, FOGG und JAMES in der Phenylarsinsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsO}(\text{OH})_2$ aufgefunden.

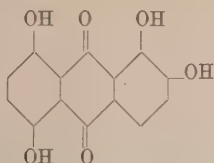
Auch bei den Oxyanthrachinonen beobachten wir solche spezifischen Affinitätswirkungen. 1-Oxyanthrachinon reagiert mit Beryllium, aber nicht mit Aluminium:



1,3-Dioxyanthrachinon reagiert mit Kalzium, aber nicht mit Strontium und Barium



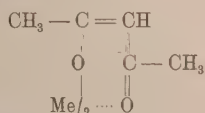
Das Chinalizarin



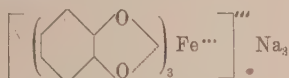
ist ein empfindliches Reagens für Beryllium und Magnesium. Während Aluminiumsalze mit Oxyanthrachinonen nur in höchstens schwach essigsaurer Lösung reagieren, bewirken Zirkonsalze Farbänderungen, bzw. Niederschlagsbildung (rot bis blau) auch in mineralsaurer Lösung und dieser Unterschied kann zum Nachweis von Zirkon, bzw. Fluor dienen.

Andere Atomgruppierungen, die wir kennen, sind zwar nicht spezifisch für den Nachweis eines Elementes, aber dennoch charakteristisch.

Die Hydroxylgruppe der Enolform der Diketone ist geeignet für die innere Komplexsalzbildung:

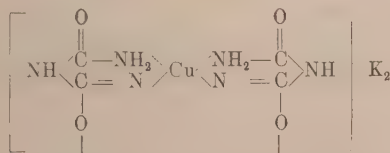


Auch das Brenzcatechin

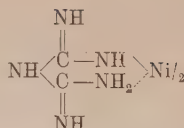
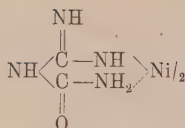


bildet komplexe Ionen eines inneren Komplexsalzes, zum Unterschied von den inneren Komplexsalzen, die Nichtelektrolyte sind, wie z. B. das Nickeldimethylglyoxim.

In der Biuretreaktion

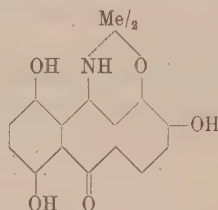
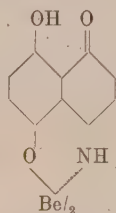


liegen ebenfalls Elektrolyte eines inneren Komplexsalzes vor, zum Unterschied vom Nichtelektrolyt — innerem Komplexsalz des Dicyandiamids, bzw. Biguanids.

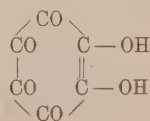


Salicylaldehyd hat große Fähigkeit, schwerlösliche innere Komplexsalze zu bilden. Wir können außerordentlich leicht den Sauerstoff der Aldehydgruppe durch Stickstoff ersetzen und erhalten innere Komplexsalze der Ketimine von außerordentlicher Reaktionsfähigkeit.

Meine Mitarbeiter, Dr. LANGER und Dr. WAGNER, konnten zeigen, daß solche Ketimine sich auch bilden beim Beryllium- und Magnesiumnachweis mit Naphthazarin und Chinalizarin in ammoniakalischer oder Äthylendiaminlösung.



Die Rhodizonsäure

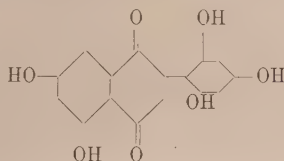


ist ein vorzügliches Reagens zum Nachweis von Barium und Strontium. Bariumsalze geben einen rotbraunen Niederschlag, unlöslich in verdünnter Salzsäure; Strontiumsalze geben einen ähnlichen Niederschlag, löslich in verdünnter Salzsäure; die Kalziumsalze reagieren nicht.

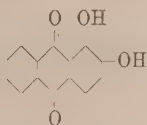
Eine große Rolle in der analytischen Chemie spielt das 8-Oxychinolin (Oxin) nach den Arbeiten von F. L. HAHN (1926) und R. BERG (1927).



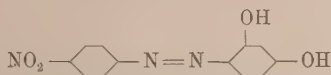
Die Hydroxylgruppen spielen gewiß auch eine große Rolle beim Aluminiumnachweis mit Morin



falls es sich nicht wie bei vielen Oxyanthrachinonderivaten

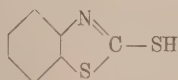


nur um Absorptionsverbindungen handelt. (Mein Mitarbeiter Dr. OKAČ zeigte, daß die Oxyazofarbstoffe



in der Tat nur Adsorptionsverbindungen mit Magnesium geben.)

Sehr reaktionsfähig ist die Mercaptogruppe -SH. Dr. KURAŠ zeigte in Mitarbeit mit Professor SPACU, daß in dem Mercapto-benzthiazol



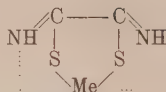
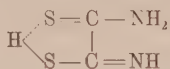
eine außerordentlich reaktionsfähige Verbindung vorliegt, die auch analytisch die entsprechende Verwertung fand.

RÄY und seine Mitarbeiter fanden in dem Rubeanwasserstoff



(der vor 100 Jahren von L. WÖHLER entdeckt wurde und bis in die jüngste Zeit im tiefsten Dornröschenschlaf ruhte, bis er in Indien von RÄY auferweckt wurde) ein überaus empfindliches Reagens für den Kupfer-, Zink- und Kobaltnachweis. Unser destilliertes Wasser zeigte deutlich die Kupferreaktion.

Rubeanwasserstoff bzw. Dithiooxamid



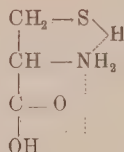
reagiert in tautomerer Form und es sind die beiden Mercaptogruppen, welche die Bildung zwei ineinander greifender 5-Ringe ermöglichen.



Auch hier konnte mein Mitarbeiter Dr. TRTÍLEK konstatieren, daß das Kobaltsalz nicht ein Kobaltosalz ist, wie es RAY angibt, sondern daß ein Kobaltisalz vorliegt.

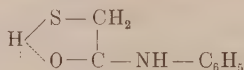
Die Analyse des Kupfersalzes entspricht zwar scheinbar der Kupriform, aber in der Tat liegt ein saures Kuprosalz vor: $\text{Cu}_2\text{X} \cdot \text{H}_2\text{X}$.

Im Cystein

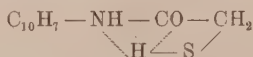


wurde die Reaktionsfähigkeit der Mercaptogruppe benützt, um es als Kobaltisalz zu bestimmen.

In letzter Zeit empfiehlt BERSIN das Thioglykolanilid



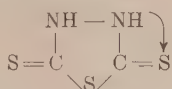
als Reagens für Kobalt, ausgehend von den Erfahrungen mit Cystein, BERG und ROEBLING² (1935) das Thionalid, d. i. Thioglykolsäure- β -aminonaphtalid als analytisches Reagens



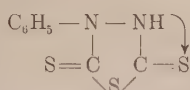
Meine Mitarbeiter A. OKÁČ, B. OKÁČ und J. TRTÍLEK haben mit Erfolg solche Mercaptogruppen in zyklischen Verbindungen für

² Berl. Ber. 63, 403 (1935; Z. anorg. Ch. 48, 430, 597 (1935).

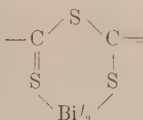
analytische Zwecke verwenden können, für den Wismutnachweis. Es ist charakteristisch, daß gerade die ersten von uns untersuchten Verbindungen, die wir als Wismutiol I



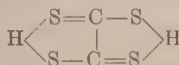
und Wismutiol II



bezeichneten, die besten Resultate lieferten. Es handelt sich wieder um die Bildung typischer innerer Komplexsalze-Nichtelektrolyte dieser Art



Die Mercaptogruppen der Dithiooxalsäure



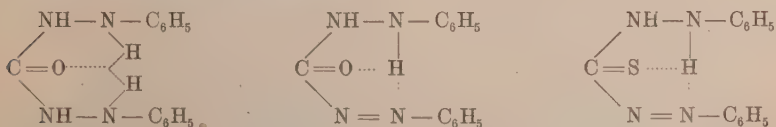
erwiesen sich schon viel früher als überaus empfindlich in analytischer Hinsicht.

K. A. JENSEN lenkte unsere Aufmerksamkeit in letzter Zeit durch seine sehr interessanten Arbeiten auf die Thiosemicarbazide

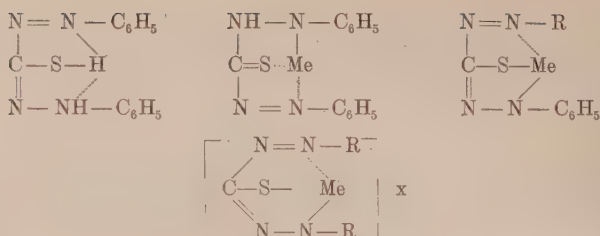


in derer tautomerer Form wir es wieder mit einer Mercaptogruppe zu tun haben.

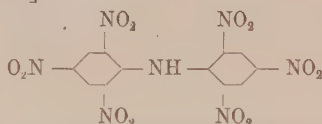
Außerordentliche Erfolge erzielte H. FISCHER³ mit dem Diphenylcarbazid, Diphenylcarbazon und Diphenylthiocarbazid, bzw. Thiocarbazon (Dithizon)



³ Z. anorg. Ch. 47, 658 (1934).



Mein Mitarbeiter Dr. TRTÍLEK verwendete erfolgreich das Diphenylcarbazon in der Mercurimetrie zur Halogen-, bzw. Silberbestimmung. In diesen Verbindungen haben wir es mit Metallverbindungen am Stickstoff zu tun. Die Wichtigkeit solcher Verbindungen erhellt aus dem Vorschlag Dipicrylamin (N. S. POLUEKTOFF, Mikrochemie 14, 265 [1934])



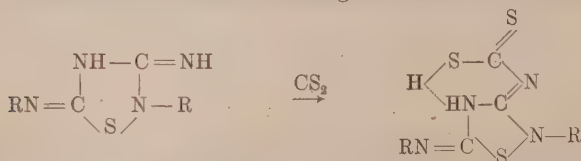
zum Kaliumnachweis zu benutzen (das Natriumsalz ist leicht, das Kaliumsalz schwer löslich). Auch diese Verbindungen hatte ich schon vor 25 Jahren in den Händen, ohne daß es mir einfiel, deren analytische Reaktionen auszuprobieren.

Übrigens das Hexarhodanatochromikalium



haben ebenfalls sehr viele Chemiker in den Händen gehabt, ohne zu ahnen, daß es geeignet wäre nach MAHR, zum Nachweis und zur Bestimmung von Wismut. D. M. TSAMADOS und A. CH. BOUZUAZOU haben sogar die rote in Wasser unlösliche Verbindung $[\text{Cr}(\text{SCN})_6]$ Bi isoliert (nebst dem schwer löslichen Antimon-salz (Zentr. 1931, II, 208; 1932, I, 1353)).

FEIGL benutzte die Reaktionsfähigkeit der HECTOR'schen Base

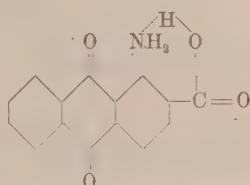
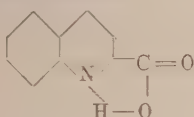
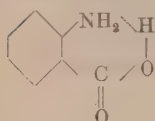


mit Schwefelkohlenstoff, für einen empfindlichen Schwefelkohlenstoff-, bzw. Nickelnachweis.

Wir werden Gelegenheit haben, auf die theoretische Bedeutung dieser Reaktion zurückzukommen. Die Verbindung soll den so prachtvoll kristallisierenden Dithiocarbamaten entsprechen:



Von den Aminosäuren wurden in der letzten Zeit die Anthranilsäure und die Chinaldinsäure



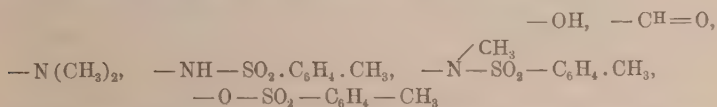
verwendet (H. FUNK, P. RAY und M. K. BOSE). Meine Mitarbeiter HRDLÍČKA und ŠTĚPÁN haben diesbezüglich die 1,2-Aminoanthraquinoncarbonsäure näher untersucht, die mit Ausnahme der Alkalien sämtlich unlösliche Salze bildet und zum Aluminium, Zink und Magnesiumnachweis verwendet.

Ein großes Aufsehen erregte seinerzeit das Nitrosophenylhydroxylamin



dessen Ammoniumsalz O. BAUDISCH⁴ mit größtem Erfolg als Kupferron zum Nachweis von Kupfer und Eisen benützte. Später fand es eine weitere Verwendung durch die chemischen Arbeiten der amerikanischen und belgischen Forscher (PINKUS BROWN, FURMANN, HOLLADAY, MOSER, THORNTON).

BAUDISCH mit seinen Mitarbeitern studierte den Einfluß der Substitution im Benzenkern. Cl, Br, NO₂, CH₃, OCH₃-Substituenten haben keinen Einfluß. Saure Substituenten erhöhen nur die Stabilität der Salze. Hingegen die folgenden Substituenten:



ändern die Eigenschaften der komplexbildenden Gruppe, so daß fast

⁴ Chem. Ztg. 33, 1298 (1909).

alle Metalle ausgefällt werden, unter Bildung schwerlöslicher innerer Komplexverbindungen (während früher nur vier Metalle ausfielen, Cu, Fe und nach THORNTON auch Ti, Zr). Die wichtigste Substitution ist in der o-Stellung. Die Gruppe $\text{CH}=\text{O}$ in der o-Stellung gibt innere Komplexsalze nur beim Cu, Fe, Co, Ni, Pb. Merkwürdigerweise binden diese Verbindungen Basen, Chlorwasserstoff, Neutralsalze, ja selbst Gase. Es ist nur zu bedauern, daß diese Arbeitsrichtung von BAUDISCH⁵ in späterer Zeit verlassen wurde. Sie zeigt uns wie wir vorzugehen haben, um die Substitutionsgesetzmäßigkeiten auszuprüfen.

NEUERE ANSCHAUUNGEN AUF DEM GEBIETE DER ANALYTISCHEN CHEMIE.*

Von

J. V. DUBSKÝ.

Aus dem Institute für analytische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der MASARYK-Universität Brno.

(Eingelangt am 28. Juni 1937.)

Die analytische Chemie charakterisiert, beweist und bestimmt die einzelnen Elemente meistens nicht als solche, sondern als Verbindungen erster oder höherer Ordnung, unter gleichzeitiger Ausnützung der periodischen Eigenschaften der einzelnen Elemente und ihrer Verbindungen.

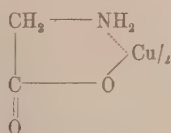
Das periodische System erwies nicht nur der anorganischen, sondern auch der analytischen Chemie unschätzbare Dienste.

Von den Verbindungen höherer Ordnung sind es die Komplexsalze und insbesondere die sogen. inneren Komplexsalze, welche den Bedürfnissen der analytischen Chemie am besten entsprechen. Ihre auffallende Farbe, ihre Unlöslichkeit im Wasser, ihre Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, ihre abnorm kleine elektrische Dissoziationsfähigkeit, ihr anomales analytisches Verhalten, das sind Eigenschaften, die den Forderungen der analytischen Chemie entsprechen.

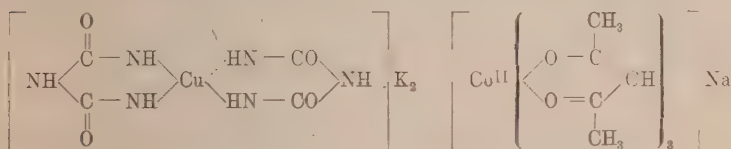
⁵ Ber. dtsch. chem. Ges. **49**, 172, 180, 191 (1916); **45**, 3429 (1912); **42**, 1689 (1909).

* Nach den Vorträgen (am 7. Mai 1937) in Groningen und (am 28. Mai 1937) in Brno.

Im Glykokollkopper



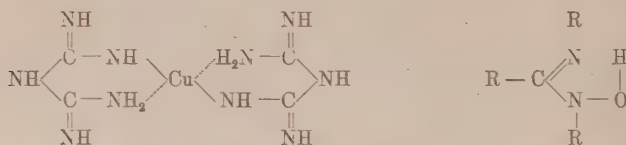
wurde das erste innere Metallkomplexsalz¹ von BRUNI und LEY im Jahre 1904 erkannt. Nach H. LEY versteht man unter inneren Metallkomplexsalzen salzartige Verbindungen, deren Metallatome gleichzeitig haupt- und nebenvalenzartig an einem Radikal geknüpft sind. Das Kupfer ist im Glykokollsalz an die Karboxylgruppe mit der Hauptvalenz, an den Stickstoff der NH_2 -Gruppe mit der Nebenvalenz gebunden. Das Glykokollkopper zeigt eine abnorm kleine elektrolytische Dissoziation, bzw. eine abnorm kleine elektrolytische Leitfähigkeit, weil das ionogen am Karboxyl gebundene Kupferatom durch seine nicht ionogene Bindung an der Aminogruppe so fest im Molekül verankert ist, daß die Ionenbildung nur klein ist. Die relativ geringe Metallionenkonzentration in wässriger Lösung ist das allgemeine Kennzeichen der inneren Metallkomplexsalze die Nichtelektrolyte sind und die zu unterscheiden sind von den inneren Komplexsalzen höherer Ordnung, die z. B. in alkalischen Lösungen komplexe Anionen bilden (Biuretreaktion).



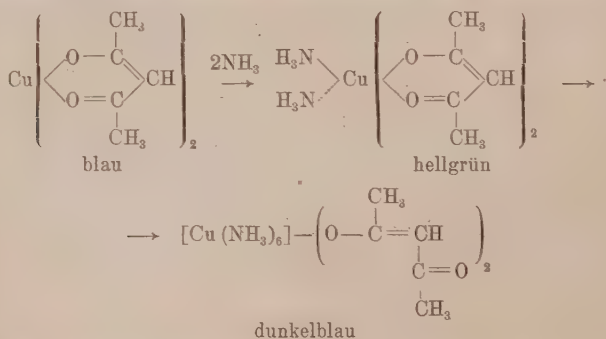
Mit der kleineren Metallionenkonzentration der inneren Komplexsalze stimmt das anomale analytische Verhalten überein, das sich darin äußert, daß die wässrigen Lösungen der betreffenden Salze durch die gewöhnlichen analytischen Fällungsmittel überhaupt nicht oder nur unvollkommen gefällt werden (vergl. A. WERNER, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie).

¹ A. WERNER-P. PFEIFFER: Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, V. Aufl. 1923.

Das Kupfersalz des Glykokolls kann man nicht mit Alkali ausfällen, weil die Konzentration der Kupferionen so klein ist, daß das Löslichkeitsprodukt für das Kupferhydroxyd nicht erreicht wird. Die Schwerlöslichkeit der inneren Komplexsalze ist eine willkommene Eigenschaft für die quantitative Bestimmung von Metallen und zur Trennung verschiedener Metalle voneinander. Die anomale Farbe ist ebenfalls willkommen für den qualitativen Nachweis der betreffenden Metalle. Im Gegensatz zu den blauen Aquosalzen des Kupfers, sind die inneren Komplexsalze des Biguanids rot, der Oxyamidine braun bis braunrot.



Der Affinitätswert der Nebenvalenzbindung zwischen Metallatom und organischem Radikal wechselt stark von Fall zu Fall. Bei einzelnen inneren Komplexsalzen ist die Affinität der Metallatome noch nicht erschöpft, häufig bleibt noch ein Restbetrag an freier Affinität übrig, so daß es gelingt, z. B. beim Kupferacetylacetonat noch Ammoniak zu addieren, während beim Kupfersalz der Oxyamidine dies nicht mehr gelingt. Das innere Komplexsalz kann eventuell eine so labile Bindung aufweisen, daß es möglich ist, in zweiter Phase das innere Komplexsalz durch Ammoniak-einschiebung in das normale Ammoniakat zu überführen.



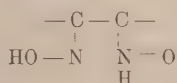
Da die inneren Metallkomplexsalze heterocyklische Nebenvalenzringe vorstellen, wird es uns nicht überraschen, daß auch bei den

inneren Komplexsalzen es die 5- und 6-Ringsysteme sind, die sich durch besondere große Stabilität auszeichnen. Die 5-Ringe sind in der Regel die stabilsten. TSCHUGAJEW und SERBIN zeigten, daß die α -Aminosäuren (Bildung von 5-Ringen) und die β -Aminosäuren (Bildung von 6-Ringen) innere Komplexsalze formen, was bei den γ - und ϑ -Verbindungen nicht der Fall ist (7- und 8-Ringe).

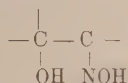
Nachdem die inneren Komplexsalze vereinzelt nach ihrer Auffindung auch in der analytischen Chemie erfolgreich verwendet wurden, begann erst in den letzten zehn Jahren durch die erfolgreichen systematischen Arbeiten der sich mit der Tüpfelanalyse beschäftigenden Mikroanalytiker, insbesondere der vorzüglichen Arbeiten von FEIGL, ein neues Aufblühen des komplexchemischen Forschens in der analytischen Richtung und zeitigte ungeahnte Früchte.

Es ist das Verdienst von FEIGL in seinem ausgezeichneten Buch der qualitativen Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, eine besondere Aufmerksamkeit der spezifischen Wirksamkeit bestimmter Atomgruppen in einzelnen Verbindungen zu widmen.

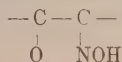
Die nickelspezifische Atomgruppe der Dioxime



wurde ergänzt durch die kupferspezifische Atomgruppe der α -Acylloxime

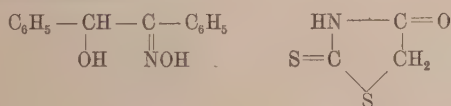


durch die spezifische Ketoximgruppe für das zweiwertige Eisen



die silberspezifische NH-Gruppe, die in Gegenwart von Schwefelkohlenstoff thalliumspezifische Gruppe COCH_2CO usw.

Es gelang FEIGL nicht nur vorzügliche neue Reagenzien wie das Kupron, das Rhodanin



etc. zu entdecken, sondern auch grundlegende Arbeiten über die Wirksamkeit der Verbindungen und deren Veränderung durch Substituenten, Vergrößerung des Molekulargewichts usw. zu veröffentlichen, die vielfach Anregung zu neueren Arbeiten gaben und zu neuem Ausbau dieser Arbeitsrichtung führten. Es sei ausdrücklich betont, daß die fernerhin verfolgten Anschauungen nur den Zweck haben, neue Experimentalforschung und deren systematischen Ausbau anzuregen und in den bahnbrechenden Arbeiten von FEIGL wurzeln. Trotz der bis heute erzielten Arbeitsergebnisse sehen wir noch ein unermeßliches Feld von organischen Verbindungen, die der Aufmerksamkeit des Analytikers entgangen sind und nur einzelnen organischen Laboratorien zugänglich sind und deshalb sollen diese Anschauungen in weitere Kreise durchdringend, die Aufmerksamkeit der Organiker auf die klar ausgedrückten Bedürfnisse der analytischen Chemie lenken. Ein systematischer Ausbau der Verwendung innerer Komplexsalze in der analytischen Chemie soll unterstützt werden durch nachstehende, in sieben Sätzen zusammengestellten Gesetzmäßigkeiten der Atomgruppen in ihrer Anwendung zur Komplexbildung.

1. Die gleichzeitige Gegenwart salzbildender und komplexbildender Atomgruppen (Acigruppen und Komplexgruppen).

2. Die Möglichkeit der Bildung 5- oder 6-gliederiger Ringe.

3. Das Erlangen einer geeigneten Koordination durch passende Kombination der Aci- und Zyklogruppen, um die geeignete Spezifität zu erzielen.

4. Geeignete Einordnung bzw. Eingliederung der beiden die Spezifität bedingenden Gruppen, in entsprechenden aliphatischen, aromatischen bzw. hydroaromatischen und heterozyklischen Verbindungen.

5. Geeignete Substitution um die geringste Löslichkeit und den intensivsten Farbeffekt der sich bildenden inneren Komplexsalze zu erzielen, bei gleichzeitiger Löslichkeit des Reagens.

6. Geeignete Erhöhung des Molekulargewichts, um die größte Empfindlichkeit zu erzielen.

7. Der Einfluß des Lösungs- bzw. Fällungsmilieu und der maskierenden Reagenzien.

Diese einzelnen Gesetzmäßigkeiten für den systematischen Ausbau der Atomgruppen zur inneren Komplexsalzbildung bei der Tüpfelanalyse sollen kurz erläutert werden.

1. Es ist bekannt, daß wir bei der inneren Komplexsalzbildung, wie in der Farbenchemie (bzw. in der Medizin) zweierlei Gruppen benötigen: eine salzbildende Gruppe (die Verankerung der Medizin ermöglichende Gruppe) und eine chromophore Gruppe (die Bazillen tötende bzw. die Heilwirkung ermöglichende Gruppe). In der analytischen Chemie haben wir es mit einer Aci-Gruppe und einer die Ringbildung ermöglichenden Gruppe zu tun.

Die wichtigsten der Aci-Gruppen sind die folgenden: $-\text{OH}$, $-\text{SH}$, $-\text{NH}$, $=\text{NOH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{CSSH}$, $-\text{SO}_2\text{H}$, $-\text{SO}_3\text{H}$.

Die wichtigsten der, den Zyklus ermöglichenden Gruppen sind:



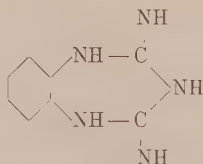
FEIGL sagt: „Es lassen sich derzeit noch keine bestimmten Voraussagungen machen, welche der vielen organischen Verbindungen für analytische Zwecke geeignet sind. Man ist hier noch vielfach auf empirische Versuche angewiesen.“

Wir werden in Erläuterung der erwähnten sieben Gesetzmäßigkeiten bald ersehen, daß ein systematischer Ausbau dieser Ideen zu solchen Voraussetzungen führen muß, in dem die meisten von den zahllosen organischen Verbindungen ausgeschaltet und für die anderen die geeignetsten Bedingungen schon theoretisch festgestellt werden können.

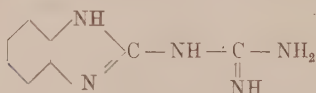
Gewiß diese systematische Arbeit wird ebenfalls noch viele Jahre Arbeit erfordern, aber sie muß bessere Früchte zeitigen und zur rechten Zeit, als nur die empirischen und Zufallsversuche ergeben können.

2. Falls wir die Möglichkeit der 5- bzw. 6-gliedrigen Ringe in Erwägung ziehen, werden schon viele Verbindungen ausgeschaltet, trotzdem sie der ersten Gesetzmäßigkeit entsprechen bzw. die schon in der Literatur beschriebenen Verbindungen müssen von neuem kontrolliert werden, weil ihre Konstitution mehr als fraglich ist. Diese zweite Gesetzmäßigkeit bewährte sich schon bei der Aufklärung der Konstitution der Nickelsalze der Dioxime und

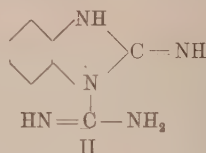
unsere Versuche über das Phenylenbiguanid zeigten klar, daß diese Gesetzmäßigkeit unbedingt eingehalten werden muß. Eine solche Verbindung



wie sie ZIEGELBAUER (1896) beschrieb, kann nicht existieren. Aus rein theoretischen Überlegungen ausgehend, konnten wir uns überzeugen, daß ein solcher 7-gliederiger Biguanidring nicht existieren kann und kamen zu diesen Konstitutionsbildern ²:



I

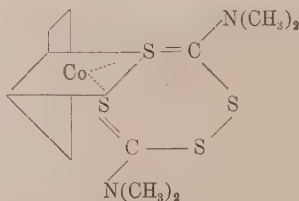


II

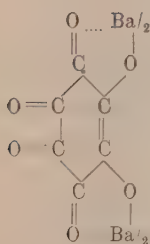
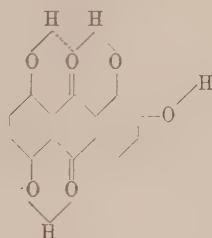
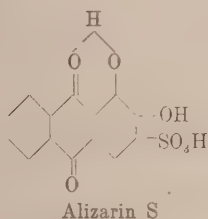
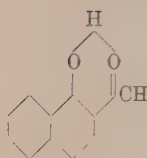
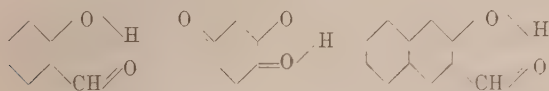
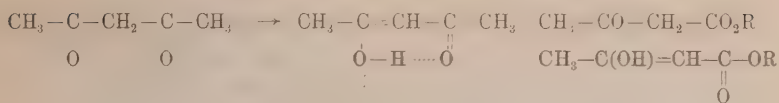
PELLIZZARI ³ kam zu der Formulierung I auf anderem synthetischem Wege.

3. Eine geeignete Koordination der —OH-Gruppe mit der —CO-Gruppe ergibt uns 5- und 6-Ringe der aliphatischen Kombination, 5- und 6-gliedrige Ringe der aromatischen Reihe und einige der heterocyclischen Reihe (die heterocyclischen Verbindungen werden ein besonderes diesbezügliches Studium erfordern).

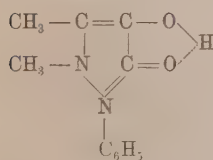
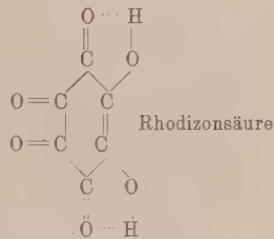
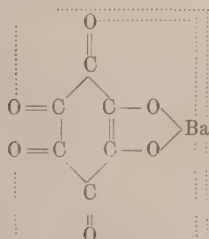
² Die Reaktionen des Thiuramdisulfids brachten uns auf den Gedanken, ob nicht 7gliedrige Nebenvalenz-Ringe existieren könnten, so daß zwei Zyklogruppen die beiden Ecken im Oktaeder besetzen (ein Mol CoCl_2 addiert 3 Mol Thiuramdisulfid):



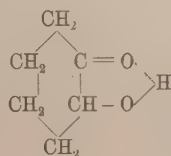
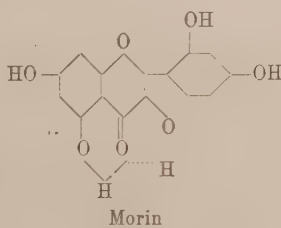
³ Z. 1921, III, 527.



oder



4-Oxy-antipyrin



Solche geeignete Koordinationen der OH-Gruppe wären zu studieren mit den übrigen Cyklogruppen und es sei ausdrücklich betont, daß den Kombinationen der $\text{—C}\equiv\text{S}$ -Gruppen bisher zu wenig Aufmerksamkeit geschenkt wurde. Deshalb sind die Reaktionen dieser Kombinationen nicht bekannt und ein Auffinden von spezifischen Eigenschaften ist nicht ausgeschlossen. Es wurde auch bisher zu wenig Aufmerksamkeit den Kombinationen der salzbildenden Gruppe —CSSH mit den Zyklogruppen gewidmet. Wir müssen eingehend informiert sein über die Eigenschaften der 48 möglichen Kombinationen, falls wir mit Erfolg die Reaktions-eigenschaften neuer Verbindungen voraussagen wollen. Es ist fast unglaublich, wie wenig uns von den Eigenschaften und von der Salzbildung einzelner Kombinationen bekannt ist. Die Angaben sind unvollständig, betreffen meist nur 1 oder 2 Kationen, wie wir gerade in der letzten Zeit bei einzelnen Mercaptoverbindungen feststellen konnten. Der Salzbildung auch der grundlegendsten Verbindungen wurde nicht genügend Aufmerksamkeit geschenkt (Ethylendimercaptan ist charakterisiert durch ein grünes Kupfer- und ein gelbes Bleisalz).

Dasselbe gilt von der —SH -Gruppe, von der —NH— , =NOH— , —COOH— , —CSSH— , $\text{—SO}_2\text{H—}$, $\text{—SO}_3\text{H-}$ Gruppe. Das sind mindestens etwa einige Hundert mögliche gegenseitige Kombinationen, ohne daß die Salzbildung der Aci-Gruppen untereinander bzw. die höheren aromatischen Ringe berücksichtigt werden.

4. Diese kombinierte Koordination, die noch nicht systematisch ausgeprüft wurde, muß unbedingt zu neuen spezifischen Gruppen führen, deren Spezifität sich verschieden äußern wird, in der aliphatischen und in der aromatischen Reihe und besonders in der mannigfaltigen Kombination der heterocyklischen Verbindungen.

Die weiteren, unter 5, 6, 7 erwähnten Gesetzmäßigkeiten wurden schon bei einzelnen wenigen Atomgruppen studiert und es sei hier nur hingewiesen auf die Substitutionsversuche bei den Dioximen, bei den Acyloin-oximen, in der Oxyanthrachinonreihe und insbesondere auf die schönen Arbeiten von BAUDISCH und seiner Mitarbeiter, in denen der Einfluß der Substitution im Benzolkern studiert wurde beim Kupferron.

In diesem kurzen Arbeitsprogramm ist der Gedanke von sieben Gesetzmäßigkeiten ausgesprochen, die eigentlich fast selbstver-

ständig sind. Aber dennoch ist es ein Arbeitsgedanke und wir müssen die Resultate desselben meistern, ob sie nun positiv oder negativ sind. Für unsere Arbeitsrichtung der kommenden Jahre ist der Gedanke dieser Gesetzmäßigkeiten ein Licht in dem Dunkel der ungeheueren Menge organischer Verbindungen, und wir erwünschen nicht nur eine Erkenntnisvermehrung, sondern auch die Erkenntnisvertiefung.

HISTOCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN AN VERHOLZTEN ZELLWÄNDEN.¹

Von

J. KISSER und K. LOHWAG.

Wien.

(Eingelangt am 12. Juli 1937.)

Je nach der Art des Angriffes holzzerstörender Pilze auf die Zellwände unterscheidet FALCK² zwei Typen der Fäule, die Korrosionsfäule und die Destruktionsfäule. Bei ersterer geht der Abbau der Elemente des Holzkörpers in der Weise vor sich, daß zu Beginn der Infektion in erster Linie die Holzsubstanz abgebaut wird, später dann gleichzeitig auch die Zellulose mit den Pektinstoffen. Sobald alles Lignin verbraucht ist, bleibt immer noch ein erheblicher Teil der Zellulose und Pektinstoffe erhalten. Dagegen wird bei der Destruktionsfäule nicht nur anfangs, sondern auch später nur die Zellulose angegriffen und abgebaut, während das Lignin quantitativ erhalten bleibt.

Bei der näheren Untersuchung des Abbaues von Tannenholz (*Abies alba*) durch einen Korrosionsfäule hervorrufenden Pilz (*Fomes Hartigii*) fiel uns auf, daß der Pilz nicht mit der Zerstörung des dünnwandigen Frühholzes beginnt, sondern stets das überaus harte und dickwandige Spätholz bevorzugt und ferner auch, daß hier der Abbau auch nicht gleichmäßig vor sich geht,

¹ Eine vorläufige Mitteilung erschien unter dem gleichen Titel (Mitt. a. d. Biolog. Versuchsanst. d. Akad. d. Wiss. Wien, Bot. Abt. Vorst. L. PORTHEIM im Akad. Anzeiger Nr. 13.

² FALCK R., Ber. d. Deutsch. Bot. Ges., 1926, 44, 652—664.

sondern die Tangentialwände der Tracheiden in auffälliger Weise bevorzugt werden. Dies ließ vermuten, daß innerhalb eines Jahresringes die Zellwände der Tracheiden hinsichtlich ihres Chemismus oder ihres feineren Gefüges Unterschiede aufweisen, weshalb ihr histochemisches Verhalten eingehend untersucht wurde.

Die ausgewachsene Wand einer Nadelholz-Tracheide läßt nach KERR und BAILEY^{3, 4} fünf Schichten erkennen⁵, die Interzellularsubstanz oder Mittellamelle (Abb. 1 a), die stets aus Pektinstoffen besteht und später mit Holzsubstanz infiltriert wird, als zweite Schichte die sog. Cambialwand (Abb. 1 b), bestehend aus Pektin-

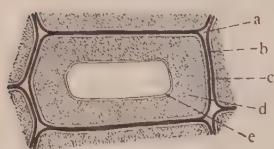


Abb. 1.

stoffen, einem Zellulosegerüst und Holzsubstanz, und als dritte Schichte die sekundäre Wand (Abb. 1 c—e), die ihrerseits wiederum drei Schichten umfaßt. In der äußeren Schichte der sekundären Wand (Abb. 1 c) sind als Gerüstsubstanz Zellulosesemizelle vorhanden mit fast rechtwinkeligem Verlauf der Fibrillen zu der Längsachse der Zelle; als Intermizellarsubstanz sind Pektinstoffe und Lignin vorhanden. Die zentrale Schichte der sekundären Wand (1 d, in der Abbildung punktiert), ist am mächtigsten entwickelt und besteht ebenfalls aus Zellulose, Pektin und Lignin; sie weist vielfach geschichteten Bau auf und die Zellulosesemizelle ist steil aufgerichtet und fast in der Längsrichtung der Zelle orientiert. Die innere Schichte der Sekundärwand schließlich (Abb. 1 e) besteht aus den gleichen Komponenten, doch ist sie wiederum durch eine fast rechtwinkelig zur Hauptachse der Zelle verlaufende Richtung der Zellulosefibrillen charakterisiert.

Die Tracheiden erscheinen am Querschnitt in mehr oder minder regelmäßigen radialen Reihen, wobei im Spätholz die tangentialen Wände dünner als die radialen sind (Abb. 2 A). Diese Erscheinung hat SIGMOND⁶ auch bei Fichtenholz feststellen können.

³ KERR TH., and BAILEY I. W., Journ. of the Arnold Arboretum, 1934, **15**, 327—349.

⁴ BAILEY I. W., and KERR TH., ebenda, 1935, **16**, 275—300.

⁵ Vergleiche auch FREY-WYSSLING A., Die Stoffausscheidungen der höheren Pflanzen, Berlin 1935.

⁶ SIGMOND J., Beihefte z. Bot. Centralbl., Abt. A, 1936, **54**, 119—156.

Entsprechend ihrer chemischen Zusammensetzung ergeben die Zellwände positiven Ausfall der einschlägigen Reaktionen, je nach dem Stoffgehalt der einzelnen Schichten von verschiedener Intensität. So sind die Reaktionen auf Verholzung mit Phloroglucin-Salzsäure und Anilinsulfat positiv; die Mäule-Reaktion fällt negativ aus, da durch diese bei Nadelhölzern die Verholzung nicht angezeigt wird⁷. Die kürzlich von FRIESEN⁸ empfohlene Ligninreaktion

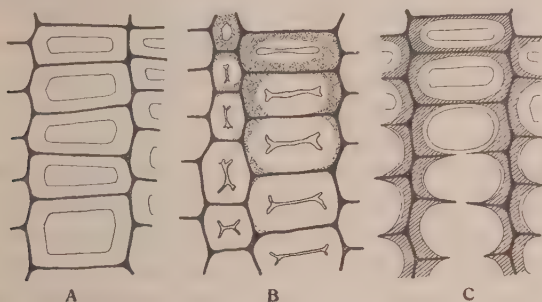


Abb. 2.

mittels Quecksilberazetat ist wohl kaum als charakteristisch für Holzsubstanz anzusehen; wir werden uns mit dieser Reaktion in einem späteren Zeitpunkt noch eingehender auseinandersetzen. Zum Nachweis der Zellulose diente die Jodjodkalium-Schwefelsäure-Reaktion⁹, im besonderen Maße aber die Chlorzinkjod-Reaktion, die in der von FREY¹⁰ angegebenen Zusammensetzung (1,3 Teile Jod, 6,5 Teile Kaliumjodid und 20 Teile Zinkchlorid in 10,5 Teilen Wasser) benutzt wurde. Zum histochemischen Nachweis der Pektinstoffe steht bisher nur die Färbung mit Rutheniumrot (Rutheniumsesequichlorid) zur Verfügung, die allerdings keinen Anspruch auf Eindeutigkeit erheben kann. Abgesehen davon, daß es verschiedene Zellinhaltsbestandteile anfärbt, speichern auch Oxyzellulosen (FREY-WYSSLING¹¹) das Rutheniumrot stark, ferner färben

⁷ Vergleiche SIERSCH E., diese Zeitschrift 1926, 4, 188—198.

⁸ FRIESEN G., Ber. d. Deutsch. Bot. Ges., 1935, 53, 186—196.

⁹ Vergleiche TUMANN O.-ROSENTHALER L., Pflanzenmikrochemie, 2. Aufl., Berlin 1930.

¹⁰ FREY A., Jahrb. f. wiss. Bot. 1928, 67, 597—634.

¹¹ FREY-WYSSLING A., Mikrochemie, Molisch-Festschrift 1936, 21, 106—117.

sich damit auch Braunkohlenlignite (OHARA¹²), die doch bestimmt keine Pektinstoffe mehr enthalten.

Bei der Behandlung von Tannenholzquerschnitten mit der Jodkalium-Schwefelsäure-Reaktion färben sich die Membranen, da ja die Zellulose durch die Holzsubstanz maskiert ist, zunächst gelb, später dann teilweise grün und schließlich schwarzblau. Gleichzeitig tritt Aufquellung und schließlich Zerstörung der Membranen ein und nur die radial verlaufenden Mittellamellen bleiben übrig. Zwischen Früh- und Spätholz besteht aber ein bemerkenswerter Unterschied. Wenn im Spätholz die Tangentialwände bereits aufgelöst und die Radialwände nur noch als isolierte Rippen vorhanden sind, sind die Wände der Frühholztracheiden erst etwas angequollen. Diese sowie die Radialwände des Spätholzes erweisen sich demnach viel widerstandsfähiger, was entweder darauf beruhen kann, daß durch stärkere Verholzung die Zellulose mehr geschützt ist oder die Wände ein dichteres Gefüge besitzen.

Einen genaueren Einblick in die diesbezüglichen Verhältnisse gewährt die Chlorzinkjod-Reaktion. Diese färbt verholzte Wände gelb bis gelbbraun, reine Zellulosewände blauviolett. Bei längerer Einwirkung des Reagens werden die verholzten Elemente allmählich aufgeschlossen (vergl. FREY, 1927, l. c.) und färben sich dann schließlich violett, braun oder sogar ganz schwarz. Dieser Aufschluß beruht wohl darauf, daß die Verkettung der Zellulose mit den inkrustierenden Substanzen (Lignin) gesprengt wird, wodurch die intermizellaren Räume gelockert und so die Zellulose der schwarzvioletten Jodreaktion erschlossen wird. Beläßt man nun Querschnitte von Tannenholz längere Zeit in Chlorzinkjod, so zeigt sich folgendes Bild. Die Elemente des Frühholzes behalten lange Zeit hindurch ihre gelb bis gelbbraune Farbe und erst dann tritt allmählich eine dunklere Färbung ein: die Übergangszone vom Früh- zum Spätholz, die aus dickwandigen, großlumigen, am Querschnitt mehr oder minder isodiametrischen Tracheiden gebildet wird, haben sich inzwischen schon gleichmäßig blauschwarz gefärbt. Die stark verdickten tangential abgeplatteten Tracheiden des Spätholzes zeigen an den Tangentialwänden raschen Eintritt der Schwarzviolettfärbung, während die Radialwände gelb bis gelbbraun bleiben.

¹² OHARA K., Braunkohle, 1925, 37, 1—3.

Der Verfolg der Quellungsgeschwindigkeit der Membranen zeigte, daß die Ursache für diese auffallende Erscheinung in der verschiedenen Dichte der Membranen zu suchen ist. Die Chlorzinkjod-Lösung tritt an dünnen Querschnitten in die Wandpartien der Spätholztracheiden mit ganz verschiedener Geschwindigkeit ein und bringt sie daher auch verschieden rasch zum Quellen (Abb. 2 B, mit verschiedenen Stadien der Quellung; die noch nicht gequollenen Wandpartien sind punktiert). Die Quellung nimmt ihren Ausgang vom Lumen. Die dem Lumen anliegenden Schichten der Tangentialwände beginnen unter Einengung des Lumens aufzuquellen und sind nach einer $\frac{1}{2}$ Stunde vollgequollen. Zu diesem Zeitpunkt zeigt sich an den Radialwänden noch eine mehr oder minder breite ungequollene Kappe, die erst in einem späteren Zeitpunkt (nach etwa 1—2 Stunden) verschwindet. Zwischen den tangential abgeplatteten Spätholztracheiden liegen eingestreut Reihen von radial gestreckten kleinen Tracheiden (Abb. 2 B, links), bei denen sich das entgegengesetzte Verhalten zeigt: die Tangentialwände quellen langsamer, die Radialwände rascher. Hingegen quellen die am Querschnitt mehr oder minder isodiametrischen Tracheiden der Übergangszone gleichmäßig auf. Gelegentlich ist zu beobachten, daß gleichzeitig mit der Quellung der tangentialen Wände des Spätholzes vom Lumen aus auch die äußere Schichte der Sekundärwand von der Mittellamelle aus gegen das Lumen zu quellen beginnt; in der Mitte der Wand stoßen dann die beiden Quellungs-herde zusammen. Diese Erscheinung ist wohl so zu erklären, daß bei der Präparation eine Spaltung der Mittellamelle erfolgt ist und das Reagens in diesen feinen Spalt eindringen und von hier aus wirken konnte.

Durch das Aufquellen der Wände wird das ursprünglich ovale oder rechteckig gerundete Lumen verengt und bei englumigen Tracheiden vielfach auch ganz geschlossen, wobei die Innenschicht strahlig, der Zahl der Zellecken entsprechend, zusammengefaltet erscheint (Abb. 2 B).

Da nun durch das Aufquellen der Tangentialwand das Lumen rasch verengt wird, wäre daran zu denken, daß dadurch die Radialwände in ihrer Quellung behindert werden und infolgedessen die Chlorzinkjodlösung nur eine Braunfärbung hervorrufen kann. Dies ist aber nicht der Fall. Wird ein Schnitt mit einer scharfen Rasier-

klinge durchschnitten, so werden dadurch eine Reihe von Zellen halbiert oder angeschnitten und in diesen fällt nunmehr jede Behinderung der Quellen weg. Trotzdem aber verhalten sich die radialen und tangentialen Wände weiter verschieden.

Diese genannten Unterschiede haben sich auch durch eine Kombination der Phloroglucin-Salzsäure und der Mäule-Reaktion erweisen lassen. SCHINDLER¹³ kochte zu diesem Zwecke Schnitte von *Pinus silvestris* durch zwei Minuten mit 1% Kaliumpermanganat, hellte sie dann in zirka 15% Salzsäure auf und übertrug sie nach kurzem Auswaschen in 10% Ammoniak, worin sie sepia-braun wurden. Nach abermaligem Auswaschen gelangten sie in eine 1% Phloroglucin-Lösung und dann in 25% Salzsäure. Nach wenigen Sekunden trat Rotfärbung ein, die sich aber nicht gleichmäßig auf alle Membranpartien verteilte. In den sekundären Wandschichten des Frühholzes blieb die Rotfärbung aus, im Spätholz zeigten die Radialwände eine deutliche Rot- bis Rosafärbung, während an den Tangentialwänden diese Färbung ausblieb. Eine Ausnahme machten nur die an den Markstrahlen angrenzenden Zellen, bei denen die äußeren Partien der zentralen Schichten der Sekundärwand sowohl an den radialen als auch tangentialen Wänden rosa, die inneren Partien aber durch die Mäule-Reaktion gelbbraun gefärbt waren. SCHINDLER schließt aus dem Ergebnis, daß die sekundären Wandschichten der radialen Wände entweder stärker verholzt sind oder zumindest die auf Phloroglucin-Salzsäure reagierenden Körper in stärkerem Maße enthalten. Bei der Prüfung des Tannenholzes bedienten wir uns ebenfalls dieser kombinierten Reaktion, wobei sich Einwirkung der 1% Kaliumpermanganat-Lösung durch 45 Sekunden am zweckmäßigsten erwies. Wir konnten auf diesem Wege ebenfalls das unterschiedliche Verhalten der radialen und tangentialen Wände des Spätholzes feststellen.

Nach dem ganzen Verhalten sind die genannten Unterschiede dadurch bedingt, daß die radialen Wände ein dichteres Gefüge aufweisen. Infolge dessen kann bei der Kombination der Phloroglucin-Salzsäure und Mäule-Reaktion das Kaliumpermanganat weniger rasch und leicht eindringen und die mit Phloroglucin-Salzsäure reagierenden Lignin-Komponenten nur unvollkommen zerstören. Für diese Auffassung sprechen auch die bei der Jodjodkalium-

¹³ SCHINDLER H., Zeitschr. f. wiss. Mikroskopie, 1931, 48, 289—319.

Schwefelsäure-Reaktion gesammelten Erfahrungen, ferner auch die verschieden rasche Aufquellung in Chlorzinkjod. Ferner haben orientierende Versuche mit gewissen Farbstoffen ebenfalls ein ungleiches Festhalten der Farbstoffe durch die beiden Wände erkennen lassen. Die Frage, ob diese dichtere Struktur der Radialwände durch primär kleinere Intermizellarräume oder durch reichlichere Einlagerung von Holzsubstanz in diese zustandekommt, muß offen bleiben. Ein solches dichteres Gefüge wie die radialen Wände des Spätholzes besitzen auch die Wandungen der Frühholztracheiden.

Durch die vorstehenden histochemischen Befunde erfahren auch die durch den Holz zerstörenden Pilz *Fomes Hartigii* verursachten eigenartigen Abbauerscheinungen der Spätholzmembranen, ebenso auch die Tatsache, daß dieser Pilz das Frühholz meidet und das Spätholz bevorzugt, ihre Aufklärung. Die weniger dichten tangentialen Wände sind am wenigsten widerstandsfähig und werden daher von dem Pilz zuerst angegriffen. Wenn diese bis auf einen kleinen Rest oder auch bereits ganz abgebaut sind, sind die Radialwände entweder noch weitgehend erhalten oder erst in ganz schwachem Abbau begriffen.

Dadurch entstehen ganz eigenartige Abbaubilder, indem die radialen Wände noch relativ dick und zum größten Teil noch verholzt sind, während von den tangentialen Wänden nur noch ganz schmale verholzte oder unverholzte Brücken vorhanden oder diese auch schon durchbrochen sind (Abb. 2 C, die noch verholzten Membranteile sind schraffiert). Ebenso erklären auch obige Befunde die Bevorzugung des Spätholzes, da die Membranen des Frühholzes von ähnlichem Gefüge sind wie die Radialwände des Spätholzes und daher dem Angriffe viel größeren Widerstand entgegensetzen.

Neben diesen für das Verständnis des Holzabbaues wichtigen Befunden konnte noch eine Reihe von anderen bemerkenswerten Tatsachen im Verlauf der eingehenden histochemischen Untersuchung des Tannenholzes näher studiert werden.

Durch die Jodjodkalium-Schwefelsäure-Reaktion färben sich die verholzten Membranen zunächst gelb bis gelbbraun, später dann grün und schließlich schwarzblau. An Schnitten durch das Tannenholz und auch durch andere Hölzer war aber zu beobachten, daß diese Verfärbung nicht gleichmäßig vor sich geht, sondern ganz

auffallend rasch und kräftig an den Randpartien, aber auch stellenweise in den übrigen Teilen des Schnittes eintritt. Ganz analog verhielt sich auch die Chlorzinkjod-Reaktion, bei der ebenfalls an den Randpartien die Violettfröbung sehr rasch eintrat, obwohl diese Zellen ebenso verholzt sind wie die übrigen. Das legte den Gedanken nahe, daß an diesen Stellen ein mechanisches Aufschließen der Holzfasern Platz gegriffen hat. Tatsächlich kann man einen sofortigen Eintritt der Zellulosereaktion erzielen, wenn man Schnitte an einzelnen Stellen vor Ausführung der Reaktion mit einem harten Gegenstand drückt oder quetscht. Ebenso werden ja auch die Randpartien des Schnittes beim groben Zuschneiden der Holzklötzchen vor der Schnittanfertigung gepreßt und gequetscht und daher der rasche positive Ausfall der Zellulosereaktion. Auf diese Erscheinung haben ALEXANDROV und DJAPARIDZE¹⁴, ferner dann KISSER und LETTMAYR¹⁵ bereits hingewiesen. Während aber erstere sich keine Erklärung für das plötzliche Auftreten der Zellulose-Reaktion, ohne daß eine Entholzung vorgegangen war, machen konnte, haben KISSER und LETTMAYR sich mit dieser Frage bereits eingehender beschäftigt und sind zu dem Ergebnis gekommen, daß durch diese mechanischen Beanspruchungen die verholzte Membran mechanisch aufgeschlossen wird, so daß entweder die Verkettung der Zellulose mit dem Lignin gesprengt oder die intermizellaren Räume aufgelockert werden, wodurch die Zellulose nun mit dem Chlorzinkjod oder der Jodschwefelsäure sofort reagieren kann. In diesem Zusammenhange sei erwähnt, daß schon MÜLLER¹⁶ beobachtet hat, daß an Knickungsstellen von Hanffasern die Chlorzinkjod-Reaktion besonders deutlich eintritt. Solche Stellen speichern auch Eisen im besonderen Maße (RICHTER¹⁷) und nach der Auffassung von KISSER und LETTMAYR (l. c.) sind hiefür die Pektinstoffe verantwortlich zu machen, die über ein großes Absorptionsvermögen für Metalle verfügen und die bei einer mechanischen Lockerung der Membranen ebenfalls zum großen Teil freigelegt und zugänglich werden.

¹⁴ ALEXANDROV W. G., und DJAPARIDZE L. I., *Planta*, 1927, 4, 467—475.

¹⁵ KISSER J. und LETTMAYR K., *Zeitschr. f. Pflanzenernährung, Düngung und Bodenkunde*, Teil A, 1933, 29, 189—195.

¹⁶ MÜLLER W., *Faserforschung*, 1921, 1, 1—25.

¹⁷ RICHTER O., *Faserforschung*, 1922, 2, 189—225.

Zu diesem Erscheinungskomplex gehören auch folgende, an Holzquerschnitten häufig festzustellenden Strukturen. Querschnitte durch Hölzer, die mit dem Mikrotom angefertigt werden, lassen häufig nach Behandlung mit Chlorzinkjod parallel zur Schnittrichtung dunklere Streifen erkennen. Es sind dies solche Stellen, an denen Unschärfen des Messers das Holz nicht glatt durchgeschnitten, sondern geschabt und aufgerauht haben. Aber selbst Messer, die mit größter Sorgfalt geschärft werden, hinterlassen zahlreiche Spuren, aber von solcher Feinheit, daß sie nur bei stärkeren Vergrößerungen sichtbar werden. Es handelt sich um feine Streifen parallel zur Schnittrichtung, die sich mit Chlorzinkjod dunkler schwärzlichviolett verfärben und sich dadurch von der übrigen gelbbraun gefärbten Membranmasse deutlich abheben. Auch diese Streifen rühren von feinsten mikroskopisch kleinen Unschärfen des Messers her, denn eine noch so sorgsam geschliffene Schneide stellt keine ideale Gerade dar, sondern ist immer von mannigfaltigen Unebenheiten durchsetzt, wie in schöner Weise die eingehenden Untersuchungen von JENTZSCH¹⁸ gezeigt haben. Daß diese Messerspuren durch die Membranen nicht gerade hindurch laufen, sondern mehr oder minder verbogen, ferner an den Zellgrenzen oft etwas seitlich verschoben erscheinen, hängt damit zusammen, daß die Schnitterfertigung unter Befeuchtung mit Alkohol vorgenommen wurde, was eine teilweise Entquellung der Membranen bedingt. In Wasser gebracht, quellen die Membranen dann auf, wobei sich die einzelnen Zellen und ihre einzelnen Membranschichten verschieden verhalten; noch stärker wird die Verquellung bei Einwirkung von Chlorzinkjod, wobei dann durch Stauchungen und Spannungen die Messerspuren in den aufgequollenen Zellwandschichten in vielfacher Weise verbogen oder verschoben werden.

So konnten mit Hilfe histochemischer Reaktionen ganz bemerkenswerte Strukturverhältnisse an den Zellwänden der Tracheiden des Tannenholzes näher studiert werden, die teils natürlich bedingt sind, teils künstlich bei der Präparation des Holzes hervorgerufen werden.

¹⁸ JENTZSCH F., Ann. d. Physik IV. F. 1927, 84, 292—312.

Z u s a m m e n f a s s u n g.

Die eingehende histochemische Untersuchung von Tannenholz führte zu dem bemerkenswerten Ergebnis, daß die Tangentialwände des Spätholzes viel leichter quellbar sind als die Radialwände und auch als die Wände des Frühholzes. Auf Grund dieser Tatsache erklären sich auch die eigenartigen Abbauerscheinungen im Holz durch den holzzerstörenden Pilz *Fomes Hartigii*, der sich hauptsächlich im Spätholz ausbreitet und hier vor allem mit seiner Abbautätigkeit an den tangentialen Wänden einsetzt.

Ferner wurde auch die Tatsache näher studiert, daß durch mechanische Beanspruchung von verholzten Zellwänden eine mechanische Aufschließung erfolgt und solche Wände dann ohne vorhergehende Entholzung direkt die Zellulose-Reaktion ergeben.

BEITRAG ZUR MIKROCHEMISCHEN BUTTERSÄURE-BESTIMMUNG.

Von

LADISLAV KLINC.

Aus dem physiologischen Institut der Universität Ljubljana.

(Eingelangt am 15. Juli 1937.)

Zu der in dieser Zeitschrift erschienenen Arbeit¹ über die mikrochemische Buttersäurebestimmung sei nachstehende Ergänzung gebracht; sie soll durch genauere Festlegung der Versuchsbedingungen die zuweilen bei der Bestimmung sich ergebenden Schwierigkeiten beheben.

Die Oxydation sowie Redestillation sollen vorzugsweise in mit Schliffen versehenen Apparaturen durchgeführt werden. Dadurch schaltet man eventuelle Einflüsse der Gummistopfen aus.

Die im Handel erhältlichen Wasserstoffsuperoxydpräparate und auch das ursprünglich empfohlene Kahlbaumsche Erzeugnis erwiesen sich nicht immer einwandfrei. Wir empfehlen deshalb die Herstellung der Wasserstoffsuperoxydlösung aus Na_2O_2 auf folgende Weise: 7 g Na_2O_2 p. anal. werden in einem 500 cm³ messen-

¹ Mikrochemie, 19, 187 (1936).

den Kolben eingewogen und unter heftigem Schütteln sowie gleichzeitigem Kühlen unter der Wasserleitung mit 100 cm³ 2 n H₂SO₄ versetzt. Man erhält schwach saure 2,5—3% H₂O₂-Lösungen, die zur Oxydation und Redestillation einwandfrei verwendbar sind.

Sehr wichtig ist weiter die Stärke der bei der Redestillation verwendeten Flamme. Bei aufgesetztem Kolben soll das Drahtnetz kaum sichtbare Rotglut zeigen. Man verwende am besten Mikrobrenner. Bei zu hoher Flamme gehen geringe Mengen von H₂O₂ ins Destillat über, wodurch die Resultate unbrauchbar werden.

Wie bereits in der ersten Veröffentlichung erwähnt, sind die Analysenergebnisse in dem Bereiche zwischen 0,05—2,0 mg Buttersäure am besten.

EXPERIMENTELLE BEITRÄGE ZUM AUSBAU DER ELEKTRO-TÜPFELANALYSE.

3. Mitteilung.

Von

H. FRITZ.

Aus dem mikrochemischen Laboratorium Zivilingenieur Dr. H. FRITZ, Wien IV.

(Eingelangt am 24. Juli 1937.)

6. Das Verhalten verdünnter Salzsäure beim Tüpfeln auf Kupfer.

In einer früheren Mitteilung¹ wurde darauf hingewiesen, daß sich die Wirkung der Salzsäure auf Kupfer im Trockenbild verdünnter Mercurichloridlösungen durch Gelbfärbung infolge Bildung von Cuprichlorid bemerkbar macht. Es mußte daher das Verhalten stark verdünnter Salzsäure gegen Kupfer durch zeitliche Verfolgung des Reaktionsverlaufes im stehenden Tropfen genauer verfolgt werden, bevor die Versuche mit Goldchloridlösungen begonnen werden konnten. Denn Vorversuche, die mit stark verdünnter Salzsäure durchgeführt wurden, ergaben eine Trübung des Mikrotropfens, welche die Fällungsreaktion der Edelmetalle auf Kupfer in sehr verdünnten Lösungen (etwa von 0,5 γ abwärts im Mikro-

¹ H. FRITZ, Mikrochemie, **22**, 180 (1937).

tropfen von 0,005 ccm) stören kann. Nur ein ganz genaues Studium des Reaktionsverlaufes im Blindversuch mit Salzsäure konnte die nötige Kenntnis unterscheidender Merkmale gegenüber jenem edelmetallhaltiger Lösungen vermitteln. Über die in mehrfacher Hinsicht bemerkenswerten Versuchsergebnisse beim Tüpfeln mit verdünnter Salzsäure auf Kupfer geben die Tabellen 6 a und 6 b Aufschluß, die im Hinblick auf möglichste Platzersparnis nur einige Ergebnisse aus dem umfangreichen Versuchsmaterial enthalten.

Aus den Tabellen 6 a und 6 b geht hervor, daß die Einwirkung freier Salzsäure auf Kupfer auch in starken Verdünnungen sehr erheblich ist. Besonders auffallend sind die im Verlaufe der Reaktion im stehenden Tropfen auftretenden verschiedenartigen Färbungen der Kupferoberfläche, welche in deutlicher Abhängigkeit von der Zeitdauer der Einwirkung den Reaktionsverlauf in mehrere durch charakteristische Farbumschläge gekennzeichnete Phasen teilen. Aus der Fülle der Erscheinungen seien als gemeinsame Merkmale des Reaktionsverlaufes für einen weiten Konzentrationsbereich an freier Salzsäure folgende hervorgehoben, die in den sehr zahlreichen Versuchen immer wieder beobachtet wurden:

1. Das Auftreten einer scheinbaren Trübung des Tropfens nach kürzerer oder längerer Zeit (vgl. Tabelle 6 a), deren Intensität, bzw. Erscheinen mit steigender Konzentration an freier Salzsäure zunimmt, bzw. rascher erfolgt und die durch Veränderungen der hochglanzpolierten Kupferoberfläche hervorgerufen wird.

2. Die in Abhängigkeit von der Einwirkungsdauer auftretenden Änderungen in der Farbe und Durchsichtigkeit der Randzone, bzw. der Tropfenoberfläche, welche letztere durch Lichtreflex entstehen. Besonders auffallend ist die Rosenrotfärbung, das Farbspiel Blau-Rosa und der Farbumschlag in gelb.

3. Die wechselnden prächtigen Farberscheinungen auf der Kupferoberfläche, die bei seitlicher Beobachtung sichtbar werden und insbesondere knapp vor dem Eintrocknen des Tropfens in den Konzentrationsstufen von 0,5 bis 1 γ freier Salzsäure im Mikrotropfen von 0,005 ccm in deutlich konzentrischer Ringanordnung erscheinen.

Die bisher erzielten Versuchsergebnisse ermöglichen augenblick-

lich noch keine restlose Klärung aller dieser mannigfaltigen Erscheinungen. Dagegen kann wohl mit Sicherheit festgestellt werden, daß die Einwirkung von freier Salzsäure bis zu einem Gehalt von 0,1 γ im Mikrotropfen von 0,005 ccm durch die bei richtiger Beobachtungsweise² schon mit einer schwachen Lupe wahrnehmbare Veränderung der Kupferoberfläche erkennbar ist, die sich in einer scheinbaren Trübung des Tröpfchens äußert. Im Gegensatz zu dem in einer früheren Mitteilung³ beschriebenen Verhalten von verdünntem Ammoniak beim Tüpfeln auf Kupfer, welches einen erheblichen Überschuß desselben neben dem nachzuweisenden Element zulässig erscheinen läßt, wirkt freie Salzsäure schon in äußerst geringen Mengen, die unter der Erfassungsgrenze der Edelmetalle durch Tüpfeln auf Kupfer liegen, störend, insbesondere auch im Trockenbild (vgl. Tabelle 6 a). Bemerkenswert ist, daß die unter 2. angeführten Farberscheinungen bei den Versuchen mit Mercurichloridlösungen bzw. Mercuri-cyanidlösungen nicht beobachtet werden konnten, mit Ausnahme der Versuche Nr. 41 u. 42 der Tabelle 4 a, die abweichend von allen anderen die rosenrote Randzone und den Farbumschlag in gelb zeigten!

In besonderen Versuchsreihen wurde das Verhalten von ungereinigten, mechanisch gereinigten sowie mit 10%iger Salzsäure durch 30 Minuten vorbehandelten Kupferfolien p. a. gegen Salzsäure geprüft. Durch die Vorbehandlung mit verdünnter Salzsäure soll die Wirkung der sogenannten Löslichkeitslokalelemente⁴ ausgeschaltet werden. Ein Vergleich der bei diesen Versuchen erhaltenen Trockenbilder zeigte tatsächlich gewisse Unterschiede im Aussehen derselben, die jedoch nicht so bedeutend sind, um die Vorbehandlung des Kupfers mit Salzsäure unbedingt notwendig zu machen, soweit es sich lediglich um praktisch-analytische Arbeiten handelt. Bei Untersuchungen wissenschaftlich-theoretischer Art dagegen wird darauf wohl Bedacht zu nehmen sein. Bei der Verwendung von mit verdünnter Salzsäure vorbehandeltem Kupfer zum Tüpfeln ist zu beachten, daß durch die Vorbehandlung ein hauchdünner, zunächst gar nicht merkbarer Schleier auf dem hoch-

² H. FRITZ, Mikrochemie, **22**, 173 (1937).

³ H. FRITZ, Mikrochemie, **22**, 168 (1937).

⁴ O. ERBACHER, Z. physikal. Chem., Abt. A, **163**, 196 (1933).

glanzpolierten Kupfer entsteht, der sich beim Aufbringen von Flüssigkeitstropfen als kaum merkliche Trübung bemerkbar macht, da ja bei richtiger Beobachtungsweise schon die geringste Änderung auf der Kupferoberfläche sichtbar wird.

Die Frage der richtigen Reinigung bzw. einer eventuellen Vorbehandlung des Kupfers bedarf noch weiterer eingehender Prüfung. Daß schon ganz verschwindend geringe Mengen an Begleitsubstanzen unter Umständen starke Änderungen im Trockenbild hervorrufen, geht ja aus den Versuchen mit Salzsäure ganz eindeutig hervor. Aus diesem Grunde ist die mechanische Reinigung des Kupfers, vom mikrochemischen Standpunkt aus betrachtet, eine sehr schwierige und heikle Angelegenheit. Zeigt doch die mikroskopische Betrachtung der Kupferfolien p. a. deutliche Streifen und Rillen, aus welchen Reste des Poliermittels kaum zur Gänze entfernt werden können. Es wurde daher zum Polieren kolloides Titandioxyd verwendet, welches als chemisch außerordentlich widerstandsfähige Verbindung dazu sehr geeignet erscheint und sich gut bewährt hat.

Die in Tabelle 6 a festgehaltenen Versuchsergebnisse führten zu einer Änderung der Arbeitstechnik, die als Absaugmethode⁵ bezeichnet wird und darin besteht, daß die Mikrotröpfchen mit Hilfe kleiner Filtrierpapierröllchen abgesaugt werden. Dadurch wird die Fixierung des jeweiligen chemischen Angriffes durch die untersuchte Lösung in jedem beliebigen Zeitabschnitt möglich. Die nach der Absaugmethode erhaltenen Versuchsergebnisse sind in Tabelle 6 b verzeichnet, die über die Abhängigkeit von der Konzentration und über das Ausmaß des chemischen Angriffes verdünnter Salzsäure auf Kupfer im stehenden Tropfen Aufschluß gibt. Bei Durchführung dieser Versuche wurden jeweils 10 bis 14 Tropfen der zu prüfenden Lösung nebeneinander auf das Kupfer aufgesetzt und dann (vom erstaufgesetzten Tropfen beginnend) nach den in der Tabelle 6 b angeführten Zeiten je ein Tropfen abgesaugt und die Veränderungen auf dem Kupfer durch senkrechte und seitliche Beobachtung festgestellt. Auch bei diesen Versuchen ergaben sich interessante und auffallende Beobachtungen, die nachstehend

⁵ Das Abspritzen der Tropfen mit Wasser leistet ebenso gute Dienste, beansprucht aber viel Zwischenraum zwischen den einzelnen Tropfen und damit unnötig viel Kupferfolie.

eingehender beschrieben seien. Vor allem ist festzuhalten, daß auch sehr verdünnte Salzsäure in überraschend kurzer Zeit einen kräftigen Angriff des Kupfers zeigt, wie sich aus Vers. Nr. 61 der Tabelle 6 b ergibt. Sehr merkwürdig ist weiters die Färbung des Trockenbildes in Versuch Nr. 60 der Tabelle 6 b, die aus den theoretisch möglichen Chlor-Kupfer-Verbindungen nicht erklärbar ist. Schließlich wurden die bereits früher erwähnten konzentrischen Farbringe verschiedener Färbung beim Tüpfeln mit Salzsäure von 0,01—0,02% (vgl. Vers. Nr. 52 u. 53 der Tabelle 6 a) gleichfalls beobachtet und der Zeitpunkt ihres Entstehens festgestellt.

Werden die Erkenntnisse, die sich aus den in Tabelle 6 a und 6 b aufgezeichneten Versuchen ergeben, nochmals kurz zusammengefaßt, so kann ausgesprochen werden, daß bereits Konzentrationen von 0,002% freier Salzsäure eine (wenn auch kaum merkliche) Trübung beim Tüpfeln auf Kupfer ergeben. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß Goldchlorid rund ein Drittel seines Gewichtes an Chlor enthält, welches bei der Ausfällung des Edelmetalles in Form von Salzsäure frei wird, würde also der Nachweis von Gold bei einem Gehalt der untersuchten Lösung von 0,006% Goldchlorid gestört werden, wenn der Nachweis lediglich auf das Entstehen einer Trübung gegründet würde. Aus den durchgeführten Versuchsreihen folgt weiters, daß die Trockenbilder bis zu einem maximalen Gehalt von 0,02% freier Salzsäure und auch dann nur verwertet werden können, wenn nach der Absaugmethode gearbeitet wird und das Absaugen der Tropfen innerhalb längstens 5 bis 10 Minuten Einwirkungsdauer erfolgt. Diese Feststellungen beziehen sich auf vorhandene freie Salzsäure, was wohl zu beachten ist. Denn ein mit Natriumchloridlösung mit einem Gehalt von 1 γ Chlor im Mikrotropfen von 0,005 ccm durchgeführter Versuch hatte nachstehendes Ergebnis: Während einer Beobachtungszeit von 30 Minuten war keinerlei Veränderung der Kupferoberfläche feststellbar, es trat weder eine Trübung noch eine Verfärbung im stehenden Tropfen ein. Das Trockenbild ergab zunächst lediglich einen schwachen weißen Belag auf dem Kupfer, der in der Randzone kräftiger war als in der Mitte. Nach 24 Stunden zeigte das Trockenbild gelbgrauen Rand und hellgoldgelben Grund mit zahlreichen grünen Pünktchen. Daraus wäre vor allem zu folgern, daß das Trockenbild nicht unmittelbar nach der Aus-

trocknung des Tropfens, sondern erst nach einer gewissen Alterungszeit sein endgültiges Aussehen erhält und daß Verbindungen, die in gelöster Form keine Einwirkung auf Kupfer erkennen lassen, im gealterten Trockenbild unverkennbare Anzeichen einer erfolgten Umsetzung zeigen können. Wann und in welcher Weise diese Umsetzung erfolgt, müßte durch besondere Versuche festgestellt werden, die mit dem Thema der vorliegenden Arbeit in keinem direkten Zusammenhange stehen, wohl aber sehr erhebliches theoretisches Interesse besitzen. Die mit Natriumchloridlösung erhaltenen Versuchsergebnisse sprechen dafür, daß nur freie Salzsäure beim Edelmetallnachweis durch Tüpfeln auf Kupfer stört, wobei es natürlich gleichgültig ist, ob diese Salzsäure in der zu untersuchenden Lösung bereits vorhanden ist oder aber erst im Verlaufe der Ausfällung der Edelmetalle durch Kupfer aus den Lösungen ihrer Chloride entsteht.

Bei der Beobachtung des Reaktionsverlaufes im stehenden Tropfen unter Verwendung sehr verdünnter Salzsäure (etwa von 0,1 γ abwärts) wurde festgestellt, daß sich inselförmige Flecken auf der Kupferoberfläche zeigen, die schließlich eine graugelbe bis hellgelbe Farbe annehmen und auch im Trockenbild erscheinen, in welchem sie bei senkrechter Beobachtung gelb, bei seitlicher grün gefärbt sind. Daß das Auftreten dieser Inseln mit der verschiedenen Beschaffenheit der Kupferoberfläche in Zusammenhang steht, ist wohl nicht zu bezweifeln. Dabei dürften Lokalelemente eine wichtige Rolle spielen. In diesem Zusammenhange sei auf die ganz außerordentlich hohe Widerstandsfähigkeit der auf Kupfer auftretenden Verfärbungen beim Tüpfeln mit Salzsäure hingewiesen, die sich beim Waschen mit Methylalkohol bzw. mit warmem Wasser sowie gegen mechanische Beanspruchung durch Reiben ergeben hat. Während die durch höhere Salzsäurekonzentrationen hervorgerufenen Verfärbungen (nicht Ätzungen!) auf dem Kupfer ganz oder zum Großteil abwaschbar sind, ist eine Entfernung der durch niedere Salzsäurekonzentrationen von 1 γ im Mikrotropfen von 0,005 ccm abwärts bewirkten auch durch starkes Reiben nicht möglich. Bei Behandlung mit Methylalkohol wurden bei manchen dieser Verfärbungen auffallende Veränderungen der Farbe festgestellt, die bleibend sind. Versucht man die in Tabelle 6 b angeführten Farben der Trockenbilder verschieden kon-

zentrierter Salzsäure auf die theoretisch möglichen Chlor-Kupferverbindungen zurückzuführen, so ergibt sich, daß die Schwarzfärbung bei 100 γ Salzsäure vorerst nicht erklärbar ist, während die übrigen Konzentrationen auf das mehr oder minder überwiegende Entstehen von Cuprichloridhydrat und höchst merkwürdiger Weise auch von Cuprichlorid wasserfrei⁶ bzw. von Cuprochlorid schließen lassen. Die Beobachtungen im stehenden Tropfen haben gezeigt, daß die Wirkung auch sehr verdünnter Salzsäure unter diesen Verhältnissen nicht so einfach und in jenem kaum merklichen Maße, wie etwa beim Einlegen einer Kupferfolie in verdünnte Salzsäure 1:10, sondern recht kompliziert und unter auffallenden Farberscheinungen verläuft, die auf kapillarchemische Einflüsse hindeuten. Für das praktisch-analytische Arbeiten genügt die Kenntnis des Verhaltens freier und in Neutralsalzen (elektrochemisch unedlerer Metalle als Kupfer) gebundener Salzsäure, so daß die theoretische Klärung der im Vorhergehenden eingehend beschriebenen Erscheinungen den hierzu in erster Linie berufenen Physikochemikern überlassen werden kann.

7. Das Verhalten von Goldchloridlösungen beim Tüpfeln auf blankem Kupfer.

Die im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Versuche haben gezeigt, daß stark verdünnte Salzsäure gerade in jenem Konzentrationsbereich, der einem Goldgehalt der zu untersuchenden Goldchloridlösungen von 3 γ im Mikrotropfen von 0,005 ccm abwärts entspricht, auffallende Farberscheinungen im stehenden Tropfen erkennen läßt. Es war daher zunächst zu überprüfen, ob diese Erscheinungen beim Tüpfeln mit Goldchloridlösungen auf Kupfer gleichfalls auftreten, was theoretisch schon infolge der hydrolytischen Spaltung derartiger Lösungen zu erwarten war, ganz abgesehen davon, daß ja im Verlaufe der Goldfällung durch Kupfer Salzsäure frei wird. Über die erhaltenen Versuchsergebnisse gibt Tabelle 7 a Aufschluß. Auch beim Tüpfeln mit Goldchloridlösungen konnten die in Tabelle 6 a festgehaltenen Erscheinungen beobachtet werden. In Anbetracht des gleichartigen Reaktionsverlaufes

⁶ Das Auftreten dieser Verbindung im gealterten Trockenbild läßt sich durch Oxydation des primär vorhanden gewesenen Cuprochlorids erklären.

im stehenden Tropfen bei Salzsäure bzw. Goldchloridlösungen mußte nach einem Unterschied gesucht werden, der für edelmetallhaltige Lösungen charakteristisch ist. Ein solcher Unterschied war in der auffallend glänzend schwarzbraunen Verfärbung der Randzone goldhaltiger Lösungen bei senkrechter Beobachtung des Mikrotropfens bzw. in einer blaugrauen Dunkelfärbung desselben erkennbar, wenn er unter Wendung des Beobachters nach halblinks oder halbrechts rückwärts im auffallenden Licht betrachtet wurde. Dadurch ist ein sicherer Nachweis der Edelmetalle auch bei gleichzeitiger Anwesenheit freier Salzsäure bis zu einem Prozentgehalt von 0,002—0,004 möglich. Aus Tabelle 7 a geht weiters hervor, daß auch Goldchloridlösungen mit weniger als 0,002% Gold inselförmige Flecken von rein gelber Farbe zeigen, wie dies im vorhergehenden Abschnitt für Salzsäure von 0,002% nachgewiesen wurde. Da jedoch die charakteristische Dunkelfärbung bei diesen stark verdünnten Lösungen nicht mehr feststellbar war, wurden diese Versuche als negativ gewertet, da die Inselbildung und ihre Färbung einer Aufklärung bedarf. Die im vorhergehenden Abschnitt beschriebene Absaugmethode wurde bei den Versuchen mit Goldchloridlösungen gleichfalls angewendet und die erhaltenen Ergebnisse in Tabelle 7 b verzeichnet. Es wurde festgestellt, daß sich bei Goldgehalten der untersuchten Lösung bis zu 0,1 γ Gold im Mikrotropfen von 0,005 ccm eine braune Verfärbung des Kupfers zeigt, die beim Tüpfeln mit entsprechend verdünnter Salzsäure erst bedeutend später auftritt und überdies eine andere Nuance aufweist. Diese Verfärbung des Kupfers ist wahrscheinlich auch die Ursache der bei Beobachtung des Reaktionsverlaufes im stehenden Tropfen auftretenden Dunkelfärbung der Randzone bzw. des Tropfens, die das gefällte Gold bewirkt. Sie kann daher zur Beurteilung des positiven Ausfalles der Tüpfelreaktion auf Kupfer mit herangezogen werden.

Aus den Tabellen 7 a und 7 b geht hervor, daß der Nachweis von Gold in reinen Goldchloridlösungen bis zu einem Gehalt von 0,002% Gold mit Sicherheit möglich ist, wobei die Beobachtung auf die Vorgänge in der Randzone des Mikrotropfens bzw. auf dessen Dunkelfärbung bei Betrachtung im auffallenden Licht zu konzentrieren ist.

8. Das Verhalten von Platinchloridlösungen beim Tüpfeln auf Kupfer.

Zum Abschluß der Tüpfelversuche mit reinen Edelmetalllösungen auf Kupfer wurde der Nachweis von Platin aus Platinchloridlösungen versucht. Wie aus den Tabellen 8 a und 8 b hervorgeht, gelingt dieser Nachweis mit Sicherheit bis zu einem Gehalt der untersuchten Lösungen von 0,004% Platin, entsprechend 0,2 γ im Mikrotropfen von 0,005 ccm. Auch für Platin gelten die bei Gold gemachten Feststellungen. Es treten gleichfalls die durch freie Salzsäure hervorgerufenen Farb- und Trübungserscheinungen im stehenden Tropfen und auch die Dunkelfärbung der Randzone des Mikrotropfens, bzw. des Tropfens selbst bei Betrachtung im auffallenden Licht auf. Nur ist die Dunkelfärbung des Tropfens durch ausgefälltes Platin ausgesprochen schwarzgrau, weicht also in der Nuancierung deutlich von der blaugrauen Färbung, die durch Gold bewirkt wird, ab. Bei einiger Übung macht die Unterscheidung dieser beiden Farbnuancen keine Schwierigkeit.

Sehr bemerkenswert ist die Tatsache, daß die Empfindlichkeit des Edelmetallnachweises durch Tüpfeln auf Kupfer keine quantitative Abhängigkeit von der Stellung des nachgewiesenen Elementes in der Spannungsreihe zeigt. Denn wie aus den bisher veröffentlichten Tabellen hervorgeht, sinkt die Empfindlichkeit des Edelmetallnachweises (mit Ausnahme von Hg) mit wachsender Entfernung des nachgewiesenen Elementes vom Kupfer in der Spannungsreihe, die doch einer Zunahme des Potentialunterschiedes entspricht und demgemäß eher ein Steigen der Empfindlichkeit des Tüpfelnachweises erwarten ließe. Die gleiche Feststellung ist übrigens in anderem Zusammenhange in der Literatur ⁷ zu finden. Die Behandlung der Theorie des Elektrotüpfelns auf Kupfer unter Berücksichtigung der experimentellen Ergebnisse der bisher durchgeführten Untersuchungen bleibt einer besonderen Veröffentlichung vorbehalten.

Nach dem nunmehr erfolgten Abschluß der orientierenden Versuche mit reinen Edelmetalllösungen, welche die prinzipielle Nachweismöglichkeit durch Tüpfeln auf Kupfer mit einer nicht unbefriedigenden Empfindlichkeit aufgezeigt haben, kann an die Ver-

⁷ M. CENTNERSZWER u. J. DRUCKER, J. Chim. Phys., 13, 196 (1915).

suche zu einer Trennung der einzelnen Edelmetalle bei gleichzeitiger Anwesenheit in der zu prüfenden Lösung herangetreten werden. Als einfachster und aussichtsreichster Weg hierzu erscheint vorerst ein stufenweises Verfahren, wobei mit dem Tüpfeln auf Gold begonnen und der Tropfen sodann jeweils auf das in der Spannungsreihe näher an Kupfer stehende Element übertragen wird. Die Versuche werden nach diesen Richtlinien weiter fortgesetzt.

Zusammenfassung der Versuchsergebnisse mit reinen Edelmetalllösungen beim Tüpfeln auf blankem Kupfer.

Die bisher durchgeführten Versuche⁵ haben ergeben, daß der Tüpfelnachweis der Edelmetalle auf Kupfer prinzipiell möglich ist. Die Erfassungsgrenze der einzelnen Edelmetallnachweise wurde unter Berücksichtigung einer Störung bei gleichzeitiger Anwesenheit von Ammoniak bzw. Salzsäure durch Bestimmung der kritischen Konzentration der erwähnten Begleit-substanzen wie folgt ermittelt:

Element	Erfassungsgrenze γ	Grenzkonzentration
Silber	0,2	1 : 25.000
Quecksilber	0,05	1 : 100.000
Gold	0,1	1 : 50.000
Platin	0,2	1 : 25.000

Als charakteristisch wurde für die einzelnen vorangeführten Elemente erkannt:

Silber: Eine auffallende Verzögerung der Verdampfung des Mikrotropfens von 0.005 ccm bei Fällung aus ammoniakalischen Lösungen, die bis zu 20 Stunden gegenüber jener silberfreier Lösungen betragen kann. Die Ursache dieser Verzögerung dürfte darin liegen, daß sich infolge photochemischer Wirkung ein Silberhäutchen an der Tropfenoberfläche bildet, worauf auch die Färbung der Haut am Mikrotropfen hindeutet. Die Fällung des Silbers aus ammoniakalischen oder sonstigen lichtempfindlichen Sil-

⁵ H. FRITZ, Mikrochemie, 22, 34, 168 (1937).

bersalzlösungen erfolgt demnach beim Tüpfeln auf Kupfer durch eine kombinierte photo- und elektrochemische Wirkung, welche die Erreichung einer weitaus höheren Empfindlichkeit ermöglicht, als sie einer bloß elektrochemischen Wirkung zukommt, die unter den gegebenen Versuchsbedingungen vermutlich zu keiner quantitativen Fällung des vorhandenen Silbers, sondern nur bis zu einem bestimmten Gleichgewichtszustand zwischen gefällttem und ungefällttem Silber führen dürfte. Mit der Ausnützung der festgestellten photochemischen Wirkung scheint die Möglichkeit eines spezifischen Silbernachweises beim Tüpfeln auf einer nicht saugfähigen Unterlage, d. h. bei Ausführung der Reaktion im stehenden Tropfen, gegeben.

Quecksilber: Das Auftreten eines bläulichweißen Schleier-
ringes am Tropfenboden.

Gold: Die glänzend schwarzbraune Färbung der Randzone des Mikrotropfens bei senkrechter Beobachtung bzw. die blaugraue Verfärbung des Tropfens bei Beobachtung im auffallenden Licht.

Platin: Die glänzend dunkelbraunschwarze Färbung der Randzone des Mikrotropfens bei senkrechter Beobachtung bzw. die ausgesprochen grauschwarze Färbung desselben bei Beobachtung im auffallenden Licht.

Neben der Beobachtung des Reaktionsverlaufes im stehenden Tropfen wurde nach der Absaugmethode gearbeitet, welche die Feststellung selbst allergeringster Veränderungen der Kupferoberfläche nach beliebig langen Zeitabschnitten ermöglicht. Der Einfluß von Ammoniak und Salzsäure wurde besonders untersucht. Bei Salzsäure wurden eigenartige Farberscheinungen auf dem Kupfer beobachtet, die im Konzentrationsbereich von 0,5 γ bis 1 γ Salzsäure im Mikrotropfen von 0,005 ccm besonders vielfarbig auftreten und eine deutliche Anordnung in konzentrischen Ringen erkennen lassen. Bei den mit Salzsäure durchgeführten Versuchen ist schließlich noch die Abhängigkeit der Färbung des Trockenbildes von der Konzentration der Salzsäure und die zum Teil vorläufig ungeklärte Abweichung der entstandenen Färbungen von jener der theoretisch möglichen Chlor-Kupfer-Verbindungen bemerkenswert. Bei der Behandlung der Trockenbilder mit Methyl-

alkohol bzw. Wasser wurde eine ganz außerordentliche Widerstandsfähigkeit einiger dieser Färbungen auch gegen mechanische Bearbeitung festgestellt, die auf kapillarchemische Einflüsse hinzuweisen scheint. Die Korrosionswirkung von Salzsäure auf Kupfer wurde im stehenden Tropfen und nach der Absaugmethode zeitlich verfolgt und ein vollkommen andersartiges Verhalten als beim Einlegen einer Kupferfolie in verdünnte Salzsäure festgestellt.

Tabelle 6a.

Das Verhalten verdünnter Salzsäure gegen Kupfer,
beobachtet im stehenden Tropfen.

Lau- fende Zahl	1 Mikrotr. enthält γ HCl	beobacht. nach Minuten	Beobachtungs- ergebnis	Trockenbild		Anmerkung
				senkrecht	seitlich	
52	1	5	Trübung			
		6	Randring wird trüb, gelblichbraun			
		7	kräftige Trübung			
		8	Außensaum hellt sich auf, keine Dunkelfärbung des Tropfens			
		10	Randring wird rosa, Tropfen von oben betr. graugelb		konzen- trische Farb- ringe,	Durch Wa- schen mit Methylalkohol wird der
		12	im Randring er- scheinen bläuliche Lichter		Randring smaragd- grün, teils bläulich-	wird der Randring und teilweise die grüne Innen- schicht ent- fernt, sodaß
		13	beginnender Farb- umschlag nach gelb	gelbbrau- ner Rand- ring, röt- lichgrauer Grund	bläulich- rot, Mitte grün, darunter rotviolett	blankes Kup- fer durch- scheint und die rötlich- iolette Unter- schicht deut- lich sichtbar wird
		15	Randzone blau, gelb- lichgrauer Grund, ringförmige Farb- schichtung			
		16	im Randring er- scheinen grünliche Lichter			
		18	Randring teilweise grün			
53	0,5	8	deutliche Trübung			
		15	Tropfen blank, Cu mattiert			
		17	Randzone durch- sichtig, gelb			
		20	Randzone beginnt rosenrot zu werden			
		25	Rand rose rot, Grund gelb	gelb- grauer Randring,	blau- grüner Randring,	
		28	Randzone wird bläu- lich-rosa	Grund rötlich- gelb	rotviolett- er Grund	
		31	Randzone wird grün- lichblau			
		38	Randzone bläulich- grün, Mitte blau- violett			
			Randzone rötlich- grau-violett, anschl. grün, innen blau- grün			

Lau- fende Zahl	1 Mikrot. enthält γ HCl	beobacht. nach Minuten	Beobachtungs- ergebnis	Trockenbild		Anmerkung
				senkrecht	seitlich	
54	0,2	10	nur Tr. 5 u. 6 ge- trübt	Mitte teils blank. Cu, teils schwach gelbgrau, hellgelber Randring		
		15	alle 6 Tr. getrübt, bei Tr. 1—4 unre- gelmäßiger grauer Belag am Cu.			
		19	Tr. 1 u. 3 schwach trüb, Tr. 2 u. 4 teilw. mattiert, Tr. 5 u. 6 ganz mattierter Grund			
		23	Randzone durch- sichtig			
		25	Grund gelblichgrau			
		45	Grund grünlichgelb			
55	0,1	10	kaum merkl. Trü- bung	dunkler Außen- saum, gel- ber Rand- ring, grauer Grund	rotorang. Grund mit wenigen grünen und gelben Punkten	durch Be- handlung mit Methylalkohol wird die Far- be des Trok- kenbildes in rotviolett verändert
		16	Trübung etwas deutlicher, sonst keine Änderung			
		28	keine Änderung			
56	0,05		bis zum Austrock- nen keine Ände- rung bemerkbar	orange- gelbe Flecken mit einzel- nen blauen Punkten	orange- gelbe Flecken mit einzel- nen blauen Punkten	
57	0,025	}	"	{ schwacher grauweis- ser Belag	gelb- braune Verfärb- ung des Cu, am Rande stärker als innen	Farbintensität fast gleich, unab- hängig von der HCl-Kon- zentration.
58	0,01					
59	0,005					

Tabelle 6b.

Die zeitliche Verfolgung des Verhaltens verdünnter Salzsäure gegen Kupfer nach der Absaugmethode.

Lfde. Zahl	1 Mikrotropfen enthält γ HCl	Tr. abgesaugt nach Minuten	Einwirkung auf Cu beobachtet	
			senkrecht	seitlich
60	100	1 2 3 5	kräftige grauweiße Mattierung	
		8 10 15 eingetrocknet	weiß einheitl. schwarz	graubraune Verfärbung mit Einwirkungsdauer zunehmend dunkel blaugrau mit deutl. „Corona“
61	1	1 bis 9	schmaler, heller Außensaum	schmaler, dbrauner Außensaum
		10 u. 11	Randring verbreitert sich, Färbung greift auf das Tropfeninnere über	
		12	Außensaum gelb, grauer Randring, Schleier am Grund	Randring graublau, Grund braunrot, außen stärker gefärbt als innen
62	0,1	14 bis 23	gelber Außensaum, Grund von gelbgrau nach rötlichgrau übergehend. Belag fortschreitend dichter werdend	ringförmige Färbeschichtung, grünlich-blauer Außensaum, schmaler roter und gelber Ring, braunrote Grundfarbe der Mitte von Grün überdeckt
		5 10 15	Tropfenkontur kaum sichtbar	
63	0,05	20 30	keine Einwirkung Tropfenkontur kaum merklich	

Anmerkung. Bei einer HCl-Konzentration wie in Vers. Nr. 60 ist eine Auswertung des Trockenbildes im Hinblick auf vorhandene Edelmetalle nicht möglich. Bemerkenswert ist die „Corona“, worunter ein außerhalb der Kontur des aufgesetzten Tropfens verlaufender Saum zu verstehen ist, der zweifellos durch die Wirkung von HCl-Dämpfen entsteht und bei Konzentrationen unter 50 γ HCl in Mikrotropfen nicht mehr beobachtet werden konnte. Die Verminderung der Oberflächenspannung war bei Vers. 60 bedeutend.

Tabelle 7a.

Das Verhalten von Goldchloridlösungen beim Tüpfeln auf Kupfer
(beobachtet im stehenden Tropfen).

Lfd. Zahl	1 Mikrotr. enthält γ Au	Beob. Zeit Minuten	Beobachtungsergebnis	Trockenbild	
				senkrecht	seitlich
64	1	2	Trübung		
		4	Randring dunkel		
		8	Farbspiel blau-rosa		
		13	beginn. Farbumschlag nach gelb		
		15	Randring dunkelgelb, Tropf. grünlichgelb, klar	leuchtend gelber haarfeiner Saum, Grund grauschwarz, Mitte heller	Grund vorwiegend rotviolett, vereinzelt blau u. grün gefleckt
		21	Randring purpurrot, in rotviolett übergehend		
65	0,5	3	Trübung, Randring dunkel		
		10	Grund gelbbraun		
		11	Farbspiel blau-rosa		
		13	Tr. graugrün		
		18	Randring hell, Tr. grünlichgelb	heller gelber Saum, rötlich-grauer Grund, Mitte blaugrau	dunkler Saum blauer Grund m. bläulichrotem Inneren
66	0,2	5	Randring teilweise dunkel		
		18	Randring aufgehellte, Tr. grünlichgelb	gelber Saum, grünlichgrauer Grund, Mitte dunkler	grün u. bläulich-rot gefleckt
67	0,1	10	sehr schwache Trübung		
		20	Grund braun, wolkig, vorwiegend am Rand Niederschlag	unregelm. breiter gelber Saum, kupferroter Grund	Grund unregelmäßig vielfarbig gefleckt
68	0,075	10	kaum merkl. Trübung, vereinzelt Inseln		
		30	Tr. klar, grünlichgelb	nur stellenweise haarfeiner, gelb. Saum, rötlich-gelb. Grund	unregelm. h'blauer Randring, rotviolette Zone, Mitte gelbbraun
69	0,05	20	deutliche Trübung		
		30	bei 3 Tr. Inseln	gelblicher Randring, kupferroter Grund mit einzelnen gelben Flecken	unregelmäßig gelbbraun gefleckt

Tabelle 7b.

Das Verhalten von Goldchloridlösungen beim Tüpfeln auf Kupfer
(beobachtet nach der Absaugmethode).

Laufende Zahl	1 Mikrotr. enthält γ Au	Beob. Zeit Minuten	Beobachtungsergebnis
70	0,5	1 2 u. 3 5 7, 10, 12 15	schwache Dunkelfärbung fortschreitend sehr deutliche Braunfärbung immer mehr zunehmend Rand teilweise grün
71	0,2	1 2 3 u. 5 7 10	kaum merkliche Änderung minimale Verfärbung nach dunkler Dunkelfärbung des Randes fortschrei- tend Rand scharf, braun Braunfärbung auf das Innere über- greifend
72	0,1	5 10 15 20	Tropfenkontur kaum merklich Kontur deutlich dunkler Niederschlag am Cu verstärkt

Tabelle 8a.

Das Verhalten von Platinchloridlösungen beim Tüpfeln auf Kupfer
(beobachtet im stehenden Tropfen).

Laufende Zahl	1 Mikrotr. enthält γ Pt	Beob. Zeit Minuten	Beobachtungsergebnis
73	1	3 7 15	Trübung, Dunkelfärbung der Randzone Rand teilweise blau-rosa Farbspiel Rand teilweise blau-rosa, innen grün
74	0,5	5 10 15	Trübung, Dunkelfärbung Mitte grünlich Tr. in Durchsicht rosa, im auffallenden Licht gelblichgrau
75	0,2	10	sehr schwache Trübung und Dunkel- färbung
76	0,1	40	kaum merkliche Trübung, negativ

Tabelle 8b.

Das Verhalten von Platinchloridlösungen beim Tüpfeln auf Kupfer
(beobachtet nach der Absaugmethode).

Laufende Zahl	1 Mikrotr. enthält γ Pt	Beob. Zeit Minuten	Beobachtungsergebnis
77	1	1	kaum sichtbare Tropfenkontur
		3	scharfer dunkler Saum
		5	Randring braun
		7	Färbung nach innen übergreifend,
		10	Randring schwarzgrau Randring grün
78	0,5	3	deutliche Tropfenkontur
		5	Dunkelfärbung
79	0,2	5	kaum merkliche Kontur
		10	Niederschlag am Cu sichtbar
80	0,1	15	keine Tropfenkontur sichtbar, negativ

METHODE ZUR BESTIMMUNG VON SCHWERMETALL- SPUREN IN MINERALWÄSSERN.

II. Mitteilung ¹.

Von

K. HELLER, G. KUHLA und F. MACHEK.

Aus dem chem. Laboratorium der deutschen Universität in Prag.

(Eingelangt am 27. Juli 1937.)

In einer ersten Mitteilung ¹ konnte an Modellversuchen gezeigt werden, daß Bestimmungen von geringen Mengen gewisser Schwermetalle — bei Anwesenheit solcher Begleitstoffe wie sie in Mineralwässern zu erwarten sind — nach einem Verfahren durchgeführt werden können, bei welchem die extraktive Anreicherung mit Hilfe

¹ I. Mitteilung siehe Mikrochemie 18, 193 (1935). In dieser Veröffentlichung finden sich bedauerlicherweise einige unrichtige Angaben, die nun an geeigneter Stelle berichtigt werden. Siehe auch die Druckfehlerberichtigungen Mikrochemie 19, 261 (1936).

von Dithizon-Tetrachlorkohlenstoff nach H. FISCHER² und die polarographische Methode von J. HEYROVSKY³ benützt werden. Für diese Modellversuche wurde von konzentrierten Salzlösungen ausgegangen, deren Zusammensetzungen den beim Einengen von Karlsbader Sprudel erhaltbaren ungefähr entsprachen.

Die annähernd quantitative Bestimmung sehr geringer Mengen von derart verbreiteten Metallen, wie es Kupfer, Blei und Zink sind, verlangt eine sorgfältige Arbeitsweise, besonders dann, wenn es sich, wie im gegebenen Falle darum handelt, diese Metalle in Verdünnungen bis zu $10^{-7}\%$ neben der etwa millionenfachen Menge von Begleitstoffen zu suchen. So waren Glasgefäße zu verwenden, welche bei längerem Stehen mit der Probe die zu suchenden Schwermetalle weder abgaben noch festhielten. Ferner mußten 10 bis 15 Liter der Probe auf etwa ein Zwanzigstel des ursprünglichen Volumens unter Vermeidung von Verunreinigungen eingengt werden. Auch waren zahlreiche Versuche notwendig, um festzustellen, welche Fehler im Gange der Analyse auftreten können, kurz, inwieweit die gewählte Methode der Aufarbeitung und die getroffenen Vorsichtsmaßregeln, den gestellten Anforderungen genügten.

Schließlich wurden die Parallelproben der Quellen nicht eingengt, sondern direkt mit Dithizon-Tetrachlorkohlenstoff² ausgeschüttelt, ein Verfahren, welches sich bei den bisher untersuchten Quelltypen gut bewährte. Es wurde der Kupfer-, Blei-, Zink-, Nickel- und auch Wismutgehalt von Quellen polarographisch bestimmt.

² Siehe die in der I. Mitteilung, I. c. S. 195 angeführte Literatur. Ferner H. FISCHER und G. LEOPOLDI, Z. analyt. Chem. **96**, 128 (1934), **103**, 241 (1935). Dieselben mit H. v. USLAR **101**, 1 (1935). H. FISCHER und W. WEYL, Wiss. Veröffentl. a. d. Siemens-Konzern **14** (2), 41 (1935). L. A. HADDOCK, Analyst. **60**, 394 (1935). O. B. WINTER, H. M. ROBINSON, F. W. LAMB, E. J. MILLER, Ind. Eng. Chem. An. Ed. **7**, 265 (1935).

³ Mikrochemie **12**, 25 (1933). J. HEYROVSKY in „Physikal. Methoden d. analyt. Chemie“, II. Band, herausgeg. von W. BÖTTGER, Akadem. Verlagsges. Leipzig, 1936. H. HOHN, Chem. Analysen mit dem Polarographen, herausgeg. von E. ZINTL, Verlag J. Springer, Berlin 1937. Siehe auch H. WINKEL und G. PROSKE, Angew. Chemie **50**, 18 (1937). G. MAASSEN, Angew. Chem. **50**, 375 (1937). Der größte Teil der Originalveröffentlichungen über Arbeiten mit dem Polarographen findet sich in der Zeitschrift „Collection Trav. chim. Tchécoslovaquie“. Es sei hier genannt: K. SUCHY, **3**, 354 (1931) und Chem. News **143**, 213 (1931).

Das Kupfer mußte manchmal auf titrimetrischem Wege mit Hilfe von Dithizon⁴ ermittelt werden. Cadmium und Kobalt wurden in keiner der untersuchten Proben nachgewiesen.

VERSUCHSTEIL.

(Mit W. SACK, G. J. ZELLNER und F. STEIN.)

Um Verunreinigungen (besonders durch Zink-, Blei- und Kupferspuren⁵) möglichst weitgehend auszuschließen, mußte der ganze Arbeitsraum dementsprechend hergerichtet werden. Alle Metallteile (Stative usw.) waren lackiert und — wo es anging — mit Paraffin überzogen oder auch in Papier oder Zellstoff eingepackt. Das einzige Werkmetall, welches ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen zur Verwendung kam, war Aluminium. Das Erhitzen erfolgte für gewöhnlich mit Leuchtgas — welches ein Wattefilter passierte — und zwar mit Hilfe von Brennern aus Speckstein. Die Verwendung zahlreicher Holzstative und -klammern, ferner von Wasserbädern aus Porzellan, vervollständigte die getroffenen Maßnahmen. Der Polarograph stand in einem anderen Raum.

An die Reinheit der **Reagenzien** wurden je nach ihrer Verwendung verschiedene Ansprüche gestellt, welche der Forderung angepaßt waren, daß die gesuchten Schwermetalle in Mengen von etwa 10 γ aufwärts mit einer Genauigkeit von $\pm 20\%$ zu bestimmen waren. Zur Überprüfung der verwendeten Reagenzien diente — je nach der Zweckmäßigkeit — sowohl die polarographische Methode³, als auch das Ausschütteln mit Dithizon-Tetrachlorkohlenstoff².

Das wichtigste Reagens Dithizon-Tetrachlorkohlenstoff² — im folgenden mit „D.T.“ bezeichnet — wurde in Lösungen angewandt, welche 5 mg, 1 mg oder auch 0,2 mg Dithizon in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff enthielten. Die letzteren werden im folgenden als „verdünnter“ D.T. bezeichnet und dienten

⁴ H. FISCHER, Angew. Chem. 47, 691 (1934).

⁵ In der I. Mitteilung, I. c., S. 216, mittlerer Absatz, 5. Zeile muß es richtig heißen „Spuren von Zink, selten Blei und nur einmal Kupfer“, statt „Spuren von Kupfer, selten Blei und nur einmal Zink“; ferner auf Seite 217, 3. Zeile „Zn und auch Pb“, statt „Cu und auch Pb“. Diese Angaben gelten bei Einhaltung aller Vorsichtsmaßnahmen.

vornehmlich zur Überprüfung anderer Reagenzien. Eine besondere Kontrolle solcher D.T.-Lösungen konnte unterbleiben, da alle zur Herstellung von Dithizon verwendeten Stoffe und auch der Tetrachlorkohlenstoff sorgfältig destilliert, bzw. gereinigt wurden, und sich geringfügige Verunreinigungen schon an der Verfärbung der grünen Lösungen bemerkbar machen.

Als „dest. Wasser“ wird im folgenden solches Wasser bezeichnet, das durch gründliches und wiederholtes Ausschütteln von destilliertem, mit etwas Natriumbicarbonat versetzten Wasser, mit D.T. erhalten wurde. Dort, wo durch das Ausschütteln mit D.T. eine Störung herbeigeführt werden konnte (z. B. bei Verwendung für polarographische Zwecke), wurde doppelt destilliertes Wasser verwendet; es wird im folgenden als „Leitfähigkeitswasser“ bezeichnet. Zu seiner Prüfung wurden etwa 200 ccm von jedem Liter, mit 3 ccm verdünntem D.T. geschüttelt, um die Abwesenheit störender Mengen von hier in Betracht kommenden Schwermetallen feststellen zu können. Auch polarographische Aufnahmen³, nach Zusatz von Kaliumchloridlösung, gestatteten eine Überprüfung.

Lösungen von Natriumbicarbonat wurden sowohl zur Reinigung der Gefäße von Schwermetallspuren, als auch zur Neutralisation von sauren Probelösungen benützt. Das anfangs verwendete Natriumcarbonat¹ wurde ausgeschaltet. Um festzustellen, wie sich die hier in Betracht kommenden Schwermetallspuren in natriumbicarbonathaltigen Lösungen verhalten, wenn man mit D.T. ausschüttelt, wurden 3% ige und 0,3% ige Natriumbicarbonatlösungen nach einem bereits beschriebenen Verfahren¹ untersucht⁶. Es ließen sich Kupfer, Wismut, Blei, Kadmium, Zink, Nickel und Kobalt aus den Natriumbicarbonatlösungen ausschütteln, Mangan, Aluminium und Eisen aber nicht. Die Reinigung der zur Verwendung kommenden Natriumbicarbonatlösungen erfolgte auf Grund

⁶ Der Vorgang war kurz so, daß 30 cm³ der aus Natriumbicarbonat, pro anal. hergestellten Lösung in einem 100 cm³ fassenden Scheidetrichter mit kleinen Portionen D.T. so oft ausgeschüttelt wurden, bis eine neuerliche Zugabe von D.T. keine Verfärbung der grünen Lösung nach dem Schütteln erkennen ließ. Zu derart gereinigter Natriumbicarbonatlösung kamen dann 0,5 cm³ einer 0,001 m Schwermetallsalzlösung. Nach wiederholtem Ausschütteln mit D.T., bis eben keine Verfärbung mehr auftrat, wurden die gesammelten Tetrachlorkohlenstofflösungen auf ihren Gehalt an Schwermetallspuren untersucht.

der vorliegenden Versuche durch Ausschütteln mit D.T. bis zur bleibenden Grünfärbung.

Die Salzsäure — damit ist im folgenden stets konz. HCl gemeint — wurde sowohl zum Neutralisieren, als auch zum Rückschütteln der Schwermetalle aus D.T.-Lösungen, in verhältnismäßig großen Mengen benötigt. Das Prüfverfahren bestand darin, daß eine gewisse Menge Salzsäure eingedampft, mit 1 ccm 0,05 m Kaliumchloridlösung aufgenommen und mit Hilfe des Polarographen untersucht wurde.

Bei Untersuchung einer Salzsäure pro anal. Merck ($d = 1,19$) ergab sich ein Gehalt von 8–10 γ Zink in 100 cm³. Zur Herstellung von konz. Salzsäure in dem bei vorliegenden Versuchen verlangten Reinheitsgrad von weniger als etwa 0,3 γ Zn in 100 cm³, wurde von Ammoniumchlorid und konz. Schwefelsäure

ausgegangen. Der Chlorwasserstoff passierte zwei Waschflaschen mit konz. Schwefelsäure, dann ein Glasritzenfilter und gelangte nach dieser Reinigung in einen zwei Liter fassenden Kolben (siehe Abb. 1), welcher Leitfähigkeitswasser enthielt. Der Kolben war ebenso wie die ganze übrige Apparatur hinter den Waschflaschen, aus Jenaer Glas. Die anfangs erhaltene Säure enthielt immer noch Spuren von Zink, die wohl aus der Glasapparatur stammten. Nachdem die ganze Apparatur eine Zeit in Benützung war, ließ sich eine einwandfreie Salzsäure herstellen, die auch noch nach längerem Stehen praktisch zinkfrei blieb.

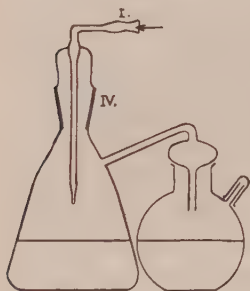


Abb. 1. I. und IV. bedeuten Normalschliffe.

Die bisher erwähnten Reagenzien sind für die Durchführung der geplanten Bestimmungen sehr wichtig, weil sie in jedem Falle und in ziemlich großen Mengen bei der Vorbereitung und Aufarbeitung der Proben notwendig sind. Eine etwas untergeordnete Stellung nehmen zwei Stoffe ein, die nur von Fall zu Fall bei Durchführung von Trennungen in größeren Mengen benötigt werden. Es sind dies Lösungen von Kaliumcyanid und Ammoniumoxalat.

Lösungen von Kaliumcyanid sind nötig, wenn sich die Abtrennung großer Mengen Blei von anderen zu bestimmenden Schwermetallspuren im Gang der Analyse als notwendig erweist. Überprüfungen von Kalium- und auch Natriumcyanid pro anal. auf Schwermetallspuren zeigten, daß letztere in allen untersuchten Präparaten enthalten waren und da sich einerseits aus den Alkali-cyanidlösungen nur Blei und Wismut mit D.T. entfernen lassen, andererseits

eine Darstellung von Alkalicyanid in der gewünschten Reinheit schwer durchzuführen war, so bleibt bei Verwendung solcher Lösungen nichts anderes übrig, als parallel laufende Leerversuche anzustellen und die gegebenen Verunreinigungen zu berücksichtigen. Bei Untersuchungen von Mineralwässern dürfte übrigens kaum der Fall eintreten, daß sich eine Abtrennung von Blei mit Hilfe von Cyanid zwecks Bestimmung der anderen Schwermetallspuren als notwendig erweist. Wichtiger ist das Ausschütteln aus ammoniumoxalathaltigen Lösungen (p_H 7–8), welches die Abtrennung von Nickel und Kobalt ermöglicht. Das Verhalten einiger Schwermetalle in ammoniumoxalathaltiger Lösung beim Schütteln mit D.T. wurde bereits untersucht¹. Als Ergänzung sei mitgeteilt, daß sich auch Wismut ausschütteln läßt. Das verwendete Ammoniumoxalat pro anal. Merck enthielt stets Spuren von Kupfer, Blei und Zink, welche sich durch Ausschütteln der Lösung mit D.T. leicht entfernen ließen. Wirklich befriedigend ist aber die Verwendung von Ammoniumoxalatlösung vor allem deshalb nicht, weil in ihr vorhandene, nicht ohne weiteres entfernbare Eisen-spuren bei den polarographischen Aufnahmen stören können.

Die im folgenden erwähnten Reagenzien dienten der Ausführung polarographischer Aufnahmen³. Ihre Überprüfung erfolgte durch parallel angesetzte Leerversuche. Bei den folgenden Angaben über die Menge der Verunreinigungen ist den Berechnungen zugrunde gelegt, daß bei den polarographischen Aufnahmen durch eine 10^{-4} m Lösung eines zweiwertigen Metallions, eine Stufenhöhe von 15 mm erreicht wird, wenn die Galvanometerempfindlichkeit $E=0,1$ beträgt. 10^{-5} m Lösungen geben bei $E=0,2$ eine Stufenhöhe von 3 mm, sodaß bei Auflösung eines etwa zu prüfenden Rückstandes in 1 cm^3 , noch weniger als 10^{-8} Mol nachweisbar sind.

Das bei Zerstörung der organischen Substanz¹ verwendete Brom pro anal. Merck erwies sich genügend rein, denn nach Abdampfen von etwa 3 g Brom und Aufnahme des Rückstandes mit 1 cm^3 0,1 m Kaliumchloridlösung zeigten die von dieser Lösung erhaltenen Polarogramme bei $E=0,2$ keine Stufen, welche auf eine störende Verunreinigung von Brom durch die in Betracht kommenden Schwermetalle schließen ließen. 3 g Brom enthielten also weniger, als 10^{-8} Mol eines Schwermetalles.

Salpetersäure wurde so untersucht, daß nach dem Eindampfen von 10 cm^3 HNO_3 pro anal. Merck ($D=1,4$) der Rückstand in 5 cm^3 0,1 m Kaliumchloridlösung aufgenommen wurde und Polarogramme dieser Lösung hergestellt wurden. Bei $E=0,2$ hatte die Bleistufe eine Höhe von etwa 1 mm und die des Zinks betrug 3 mm; die Lösung war also ungefähr 0,000003 m an Blei und etwa 0,00001 m an Zink. In 5 cm^3 0,1 m Kaliumchloridlösung, bzw. in 10 cm^3 der geprüften Salpetersäure waren demnach etwa je 3 γ Blei und Zink

enthalten. Die Abwesenheit von Kupfer konnte beim Ausschütteln der angesäuerten Lösung mit Hilfe von D.T. festgestellt werden. Da die Salpetersäure für die Proben, wenn überhaupt, in Mengen von etwa $0,1 \text{ cm}^3$ verwendet wird, so stören die angegebenen Verunreinigungen wenig, außerdem werden Leerversuche parallel durchgeführt.

Für die Herstellung von Kaliumchloridlösung wurde Kaliumchlorid pro anal. Merck verwendet. Eine molare Kaliumchloridlösung erwies sich auf Grund der polarographischen Untersuchungen als genügend rein. Bei $E = 0,5$ waren z. B. Bleistufen von kaum 1 mm und Zinkstufen von etwa 2,5 mm Höhe, also in 10 cm^3 dieser Lösung ungefähr je 2 γ Blei und Zink, vorhanden. Wenn man bedenkt, daß 0,05 m Kaliumchloridlösungen bei den Analysen verwendet wurden, so handelt es sich auch hier um Mengen von Verunreinigungen, die vernachlässigt werden können. Bei der Prüfung von Seignettesalzlösungen kam es darauf an, die Kupfermengen polarographisch festzustellen; störend wirkt ein Gehalt an Eisen. Das Kaliumrhodanid mußte nur auf seinen Gehalt an Kobalt, Nickel und Zink geprüft werden. In 10 cm^3 einer molaren Kaliumrhodanidlösung war kein Kobalt und Nickel, wohl aber etwa 1,5 bis 3 γ Zink nachweisbar; auch Blei- und Kupferspuren fanden sich. Da sich bei polarographischen Aufnahmen von alkalihydroxyd- oder cyanidhaltigen Lösungen Störungen bei großer Galvanometerempfindlichkeit ergaben, deren Ursachen bisher nicht geklärt sind, wurde auf die Auswertung solcher Polarogramme verzichtet. Wahrscheinlich sind diese Störungen auf Stoffe zurückzuführen, welche vom Glas abgegeben werden.

Schließlich ist hier auch das für pol. Aufnahmen unentbehrliche Quecksilber zu erwähnen, welches auch nach der Reinigung durch Vakuumdestillation eine besondere Pflege verlangt. Die Gefäße aus Glas, mit welchen es in Berührung kam, wurden sorgfältig gereinigt und getrocknet, ebenso die Innenwände der verwendeten Vakuumschläuche.

Das Ergebnis der Überprüfung aller beschriebenen Reagenzien zeigt im allgemeinen, daß es doch notwendig ist, die auftretenden, sehr geringen Verunreinigungen von Zink und auch Blei in den Reagenzien, durch parallel angesetzte Leerversuche festzustellen.

Verhalten des Glases.

Die Glasgefäße, mit welchen die Proben in Berührung kamen, waren meist aus Jenaer Schottglas, auch diejenigen, die zur Aufnahme der verwendeten Reagenzien dienten. Eine Ausnahme bildeten die Schütteltrichter aus böhmischen Kavalierglas und die zur Probenahme bestimmten Flaschen. Alle Glasgefäße wurden zunächst entfettet, gedämpft, mit konz. Salzpetersäure gewaschen, mit HCl gedämpft und schließlich mit Natriumbicarbonatlösung und D.T. behandelt; je nach ihrem Verwendungszweck wurden die Gefäße dann weiter gereinigt.

Sehr wichtig war das Verhalten des Glases in bezug auf die Abgabe und Aufnahme von Schwermetallspuren. Es ließ sich Zink herauslösen, wenn auch in geringen Mengen und — nach den bisherigen Erfahrungen — auch nur von der Oberfläche des Glases. Einige diesbezügliche Versuche seien angeführt:

1. In einem 1000 cm³ fassenden Scheidetrichter A wurde 3%ige Natriumbicarbonatlösung eingefüllt und diese so oft mit immer wieder erneuertem D.T. geschüttelt, bis die Grünfärbung bestehen blieb. Ein gleicher ungereinigter Scheidetrichter B wurde mit heißer Salzsäure und nachher mit Leitfähigkeitswasser sauber ausgewaschen und dann mit der Natriumbicarbonatlösung aus dem Schütteltrichter A angefüllt. Beim Schütteln mit D.T. trat eine rote Färbung auf und erst bei abermaliger Behandlung mit frischem D.T. blieb die rein grüne Farbe bestehen. Dieser Versuch beweist, daß sich gewisse, an der Glaswand haftende Schwermetallspuren durch Auswaschen mit konz. Salzsäure und Ausspülen mit Leitfähigkeitswasser nicht vollständig entfernen ließen, wohl aber durch Schütteln mit Natriumbicarbonatlösung und D.T.

2. 3%ige gereinigte Natriumbicarbonatlösung (siehe Versuch 1) wurde eine Woche lang im Scheidetrichter belassen und dann neuerdings verdünnte D.T.-Lösung zugesetzt. Die Grünfärbung blieb nach kräftigem Schütteln bestehen, ein Zeichen, daß kein Schwermetall aus dem Glas herausgelöst worden war. Mit diesem Versuch ist die gewünschte Beständigkeit der Glaswand gegen 3%ige Natriumbicarbonatlösung bewiesen.

Mit demselben Resultat wurden zwei Erlenmeyerkolben von 1,5 Liter Fassungsraum aus Jenaer Schottglas untersucht. Auch gegen Leitfähigkeitswasser erwiesen sich die angegebenen Glassorten beständig.

Zur Überprüfung der Angreifbarkeit des Glases durch konz. Salzsäure wurden verschiedene Gefäße mit dieser ausgekocht und blieben nach Ausgießen der Salzsäure und Reinigung mit Natriumbicarbonat und D.T. eine Woche lang mit frischer konz. Salzsäure in Berührung; eine merkliche Abgabe von hier in Betracht kommenden Schwermetallspuren war bei Prüfung der Säure nicht zu beobachten.

Da sich nach dem ersten Versuch Schwermetallspuren von der Glaswand

eines ungereinigten Scheidetrichters nicht restlos durch konz. Salzsäure entfernen ließen, mußte untersucht werden, ob Schwermetalle, in konz. Salzsäure gelöst, an der Glaswand haften bleiben, wenn man mit konz. Salzsäure nachwäscht. In einem vorbehandelten Scheidetrichter von 250 cm³ Fassungsraum, wurden 20 cm³ Salzsäure gegeben, die etwa 40 γ Blei enthielten. Auch nach eintägigem Stehen gelang die Entfernung von Blei, wenn nach dem Ablassen der Lösung dreimal mit je 20 cm³ HCl und ebenso oft mit je 20 cm³ Leitfähigkeitswasser nachgewaschen wurde. Die Abwesenheit von Blei wurde bei Prüfung der Glaswand mittels Natriumbicarbonatlösung und verd. D.T. festgestellt. Nachwaschen mit verdünnter Salzsäure oder mit Leitfähigkeitswasser genügte nicht. Ähnliche Versuche mit Zink statt Blei ergaben die gleichen Resultate, welche für die weitere Aufarbeitung der Proben nach dem Rückschütteln mit Salzsäure¹ praktische Bedeutung besitzen.

Vorbereitung zur Probeentnahme.

Die in der ersten Mitteilung¹ angeführten Modellversuche wurden unter der Voraussetzung ausgeführt, daß 10—15 Liter Mineralwasser zur Untersuchung verwendet werden. Über die Eignung verschiedener Glasgefäße dieses Volumens zur Entnahme und Aufbewahrung von Proben, mußten Versuche angestellt werden. Die Anschaffung von etwa 30 Flaschen mit aufgeschliffenen Glasstopfen war zu kostspielig und deshalb wurde als Verschuß für die eigens aus schwermetallfreiem Glas hergestellten Flaschen meist Kork gewählt. Einige wenige Flaschen hatten einen Glasverschluß. Dieser bestand aus einem Hohlschliff mit aufgesetztem Hahn, der nach dem Umdrehen der Flasche ein sauberes Ablassen der Tetrachlorkohlenstoffschicht gestattete. Zwecks Vermeidung von Verunreinigungen war der eigentliche Verschuß durch eine aufgeschliffene Glaskappe geschützt.

Es befriedigte folgendes Reinigungsverfahren: Nach dreimaligem Ausspülen der bereits vorbehandelten⁷ Flasche mit je 100 cm³ dest. Wasser und wiederholtem Auskochen der Korke wurde nochmals mit 100 cm³ Salpetersäure (D = etwa 1,15) geschüttelt und dann mit dest. Wasser. Hierauf wurden in Anpassung an die Zusammensetzung der zu entnehmenden Proben 100 cm³ einer gereinigten 3%igen Natriumbicarbonatlösung in die Flaschen gegeben; diese Konzentration entspricht etwa der des Karlsbader Sprudels an Bicarbonaten. 20—30 Minuten währendes Schütteln unter Zu-

⁷ Siehe Seite 85.

satz von D.T. erlaubte eine Überprüfung der Reinheit. Bei Verfärbung der Tetrachlorkohlenstoffschicht wurde der Flascheninhalt in einen Scheidetrichter gebracht, dort die Phasen getrennt und die Natriumbicarbonatlösung zusammen mit frischem D.T. neuerdings in die Flasche gegeben. Dieser Prozeß wurde so lange wiederholt, bis die Grünfärbung der Tetrachlorkohlenstoffschicht zweimal bestehen blieb. Darauf erfolgte eine Reinigung mit Leitfähigkeitswasser und D.T. und schließlich wurde mit reinstem Tetrachlorkohlenstoff nachgewaschen und dreimal mit je 50 cm³ Leitfähigkeitswasser gespült. Zu bemerken ist, daß beim Schütteln der Flaschen stets der zugehörige Kork aufgesetzt wurde und dieser außen mit einem Blaubandfilter (SCHLEICHER und SCHÜLL) bedeckt war.

Von einer vollständigen Trocknung des Flascheninnern wurde abgesehen. Die Flaschen kamen — außen sauber abgewischt — ohne Kork, nur mit einem Cellophanpapier bedeckt, zur Wägung, welche mit einer Genauigkeit von etwa ± 5 g durchgeführt werden konnte. Über den aufgesetzten Kork wurde dann je ein Cellophan-, ein Pergament- und schließlich ein Packpapier am Flaschenhals festgebunden, und das Ganze versiegelt. Diesen Verschuß behielten 30 nummerierte Flaschen bis zur Probeentnahme.

Einengen der Proben.

Die zum Einengen benützte Apparatur (siehe Abb. 2) besteht im wesentlichen aus einem mit Normalschliff IV versehenen Literkolben A, dessen Aufsatz B eine Abzweigung a zur Saugpumpe besitzt. Von dem Normalschliff I des Aufsatzes B führt ein mit einem Hahn H versehenes Glasrohr b bis zum Hals des Kolbens A. Auf den Schliff I läßt sich entweder der Trichter T oder das zum Durchsaugen der Luft notwendige, gebogene Glasrohr C setzen. Zur Reinigung der durchzusaugenden Luft passiert diese zuerst eine mit konz. Schwefelsäure gefüllte Waschflasche, dann eine Watteschichte von etwa 35 cm Höhe und 6 cm Durchmesser, welche nach etwa 200stündiger Benützung erneuert wurde, und schließlich — angeschlossen an das Rohr C — nochmals ein mit Watte gefülltes Glasrohr D. Zur Verbindung einzelner Glasteile (siehe als Beispiel c) dienten Schlauchstücke. Der vom Kolben A abgesaugte Wasserdampf passierte das Rohr a und dann eine Saugflasche.

Eine Überprüfung der getroffenen Anordnungen war notwendig. Z. B. wurde die Apparatur nach gründlicher Vorbehandlung⁷ und Waschen mit Leitfähigkeitswasser mit 500 cm³ 3%iger gereinigter Natriumbicarbonatlösung angefüllt und während insgesamt etwa 180 Stunden, unter Erwärmen am Wasserbad, Luft durchgesaugt. Dann wurde aus einem 1000 cm³ fassenden Scheidetrichter dest. Wasser durch den Trichter T in den Kolben A eingefüllt, und nach Schütteln mit D.T. alles wieder in den mit Normalschliff IV versehenen Scheidetrichter zurückgebracht. Es konnte keine Verfärbung der Tetrachlorkohlenstoffschicht beobachtet werden, ein

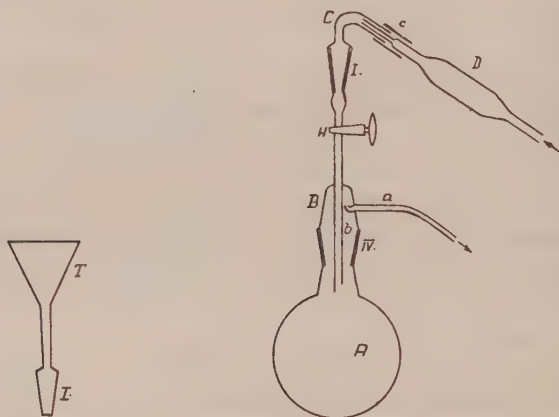


Abb. 2.

Beweis, daß keine erfaßbaren Mengen von Zink, Blei und Kupfer in der Apparatur vorhanden waren und somit die vorgelegten Filter zur Fernhaltung unerwünschter Verunreinigungen genügten. Das gleiche Ergebnis hatte ein anderer Versuch, bei welchem 500 cm³ dest. Wasser statt der Natriumbicarbonatlösung in den Kolben A gegeben wurde. Bei diesem Versuch wurde nicht erwärmt.

Über die Abgabe von Schwermetallen aus dem Glase, bei längerer Einwirkung von heißer konz. Salzsäure, gibt ein Versuch Aufschluß, bei welchem 300 cm³ Salzsäure im Kolben A auf etwa 5 cm³ eingengt wurden. Nach Neutralisieren mit Natriumbicar-

bonatlösung und Ausschütteln mit verdünntem D.T. zeigte sich eine Färbung und die polarographische Untersuchung ergab die Anwesenheit von etwa 1 γ Zink. Diese Mengen dürften wenigstens zum Teil in der verwendeten Salzsäure enthalten gewesen sein.

Überprüfung von Filtrierpapier.

Wenn man Mineralwässer, welche oft verhältnismäßig große Mengen von Calcium-, Sulfat- und Bicarbonationen enthalten, unter reichlichem Zusatz von Salzsäure einengt, so entsteht ein Niederschlag, der im wesentlichen aus Calciumsulfat und Kieselsäure besteht. Um alles Calciumsulfat, das Schwermetallspuren enthalten kann, in Lösung zu bringen, sind bei manchen Quellen verhältnismäßig große Volumina notwendig, die das Ausschütteln mit D.T. im Scheidetrichter erschweren. Beim Einengen der Proben ohne Zusatz von Salzsäure bleibt fast das gesamte Sulfation in Lösung und es fällt in der Hauptsache Calciumcarbonat aus, welches, wie aus den unten angeführten Versuchen hervorgeht, die meisten Schwermetallspuren und auch Kieselsäure mitnimmt. Nach dem Filtrieren ist es möglich, durch Behandlung des Rückstandes mit Salzsäure eine konz. Lösung herzustellen, die — bis auf die Hauptmengen der Kieselsäure — die Bestandteile des Niederschlages enthält. Dieses Verfahren sollte nun angewandt werden. Hierzu war Filtrierpapier notwendig, welches erst auf einen etwa störenden Gehalt an Schwermetallspuren zu prüfen war. Es konnten lediglich geringe Zinkmengen nachgewiesen werden.

Es wurden 10 Stück Weißbandfilter (Schleicher und Schüll Nr. 589²) von 9 cm Durchmesser in einen Scheidetrichter gegeben, der mit 350 cm³ Leitfähigkeitswasser und 5 cm³ D.T. (1 mg Dithizon in 100 cm³ CCl₄) gefüllt war. Die Filter wurden einer frisch geöffneten Originalpackung von 100 Stück entnommen, und zwar mit Hilfe von Glasstäben und einer Greifzange aus Glas mit Holzgriffen. Nach kurzem Schütteln färbte sich die D.T.-Lösung rötlich und behielt diese Farbe auch bei kräftigem Schütteln, ein Hinweis, daß die Verunreinigungen mit Schwermetallen von der Oberfläche der Filter stammten. Beim Schütteln mit frischem Reagens trat keine Färbänderung mehr auf. Ein zweiter Versuch, bei welchem mit 3%iger Natriumbicarbonatlösung ausgeschüttelt wurde, hatte das gleiche Ergebnis. Bei Behandlung mit Salzsäure (D = 1,05) in einem dritten Versuch blieb die Grünfärbung von D.T. in schwach saurer Lösung bestehen; Kupfer war also nicht nachweisbar. Erst nach dem Neutralisieren mit Natrium-

bicarbonatlösung trat — so wie bei den früheren Versuchen — eine Verfärbung auf, welche — wie die polarographischen Untersuchungen ergaben — durch etwa 3 γ Zn verursacht wurde, sodaß auf ein Filtrierpapier die praktisch zu vernachlässigende Menge von etwa 0,3 γ Zn kommt. R. E. LUTZ⁸ fand 6 γ Zn in einem nicht näher bezeichneten Filtrierpapier von 9 cm Durchmesser. In einem vierten Versuch wurden 10 Stück Blaubandfilter (Schleicher und Schüll, Nr. 589⁹) von 11 cm Durchmesser mit Natriumbicarbonatlösung und D.T. geschüttelt; wie bei den anderen Versuchen trat auch hier eine schwache Verfärbung auf.

Modellversuche.

Bevor mit der Aufarbeitung der eigentlichen Mineralwasserproben begonnen wurde, schien es angezeigt, das ganze Verfahren einer Überprüfung zu unterziehen, soweit sich dies eben durch Modellversuche durchführen ließ. Hierzu wurden konzentrierte Lösungen von je 30 g Natriumbicarbonat im Scheidetrichter mit D.T.gereinigt und in Flaschen gegeben, welche vorher, wie bereits beschrieben⁹, gereinigt worden waren. Ferner wurden Lösungen von je 45 g $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ zugesetzt, welche vorher — nach Zugabe von etwas Natriumbicarbonat — bis zur bleibenden Grünfärbung des D.T. ausgeschüttelt worden waren. Nach dem Auffüllen auf etwa 10 Liter mit Hilfe von dest. Wasser lagen Lösungen vor, welche bezüglich ihres Gehaltes an Bicarbonat- und Sulfationen, dem Wasser des Karlsbader Sprudels ungefähr entsprachen. Nun kamen verschiedene Schwermetallsalzlösungen hinzu, und zwar in Mengen, welche dem die Analyse Ausführenden unbekannt waren. Es wurde gewogen, eingedampft, filtriert, mit Salzsäure gewaschen, kurz, alle Operationen so ausgeführt, wie sie weiter unten bei der Beschreibung der eigentlichen Analysen angeführt sind.

Eine Probe, welche erst drei Monate verschlossen stehen gelassen wurde, lieferte bei der Analyse den Beweis, daß geringe Mengen Blei, Nickel und Kobalt bestimmbar sind. Es wurden 33,6 γ Pb, 34,7 γ Ni und 47,7 γ Co erhalten, statt 31,1 γ Pb, 35,3 γ Ni und 41,9 γ Co. Zu einer anderen Probe, welche vier Monate stehen gelassen wurde, kam überhaupt kein Zusatz von Schwermetallen und in dem schließlich erhaltenen Rückstand, der auf 1 cm³ aufge-

⁸ Journ. Ind. Hygiene 7, 273 (1925) bei H. Lux, Z. anorg. allg. Chem. 226, 5 (1936).

⁹ Siehe Seite 86.

füllt worden war, konnten durch polarographische Aufnahmen etwa $0,9 \gamma$ Pb, $0,2 \gamma$ Zn und $1,1 \gamma$ Cu ermittelt werden, wobei es noch fraglich ist, ob die Stufe, welche als Kupferstufe ausgewertet wurde, durch dieses Metall verursacht wurde, denn bei Prüfung von etwa $0,4 \text{ cm}^3$ mit verd. D.T., in salzsaurer Lösung, wurde kein Kupfer gefunden.

Ergänzende Versuche.

Das eigentliche Analysenverfahren weicht von der in der ersten Mitteilung beschriebenen Durchführung der Modellversuche in einigen Punkten ab. So wurden Lösungen von Natriumbicarbonat statt von Carbonat verwendet¹⁰ und die nach dem Rückschütteln mit Salzsäure erhaltene Lösung auf einem eigens gebauten Sandbad eingedampft, welches ein rasches, vor Verunreinigungen geschütztes Einengen mehrerer Proben nebeneinander gestattete. Nach dem Erhitzen des Rückstandes auf 350° , seiner Behandlung mit Brom, Aufnehmen mit Salzsäure, nochmaligem Eindampfen und Trocknen bei 110° , wurde nicht mit Salpetersäure in ein graduiertes Gefäß übergespült und aufgefüllt¹, sondern stets direkt im Eindampfgefäß mit 5 cm^3 $0,05 \text{ m}$ Kaliumchloridlösung aufgenommen. Es wurde durch Versuche festgestellt, daß bei diesem Verfahren je 3 mg Kupfer, Zink, Nickel oder Kobalt in Lösung gehalten werden, also Mengen, welche in 15 kg Mineralwasser kaum jemals vorkommen dürften. Diese Zahlen wurden polarographisch ermittelt und sind keine Grenzwerte. Wismut wird bedeutend weniger in Lösung gehalten, aber immerhin noch 80γ . Die Löslichkeit von Blei mußte in Anwesenheit von Sulfat überprüft werden, welches bei der oxydativen Zerstörung von Dithizon entsteht. Es wurden je $0,5 \text{ cm}^3$ $0,01 \text{ m}$ Lösungen von Bleinitrat und Zinksulfat mit etwas Brom versetzt, eingedampft, auf 350° erhitzt und mit 5 cm^3 $0,05 \text{ m}$ Kaliumchloridlösung aufgenommen. Nach Stehen über Nacht ließen sich von der vorhandenen, etwa 1 mg betragenden Bleimenge nur etwa 120γ polarographisch nachweisen. Bei einem ähnlichen Versuch mit $0,1 \text{ cm}^3$ $0,01 \text{ m}$ Bleinitrat- und 10 cm^3 $0,01 \text{ m}$ Zinksulfatlösung blieben etwa 50γ in Lösung, eine Menge, die in keiner der untersuchten Mineralwasserproben gefunden wurde.

Es war weiter zu untersuchen, inwiefern die polarographische

¹⁰ Siehe Seite 81.

Bestimmung von Kupfer, Wismut, Blei, Zink, Nickel und Kobalt bei Anwesenheit jener Metalle gestört wird, welche nach H. FISCHER¹¹ ebenfalls mit Dithizon-Tetrachlorkohlenstoff ausschüttelbar sind. Es sind dies Palladium, Gold, Silber, Quecksilber, Zinn und Thallium. Geringe Mengen der ersten vier Metalle stören bei polarographischen Aufnahmen nicht. Zinn, welches den polarographischen Nachweis des Bleis stören würde, läßt sich nur in zweiwertigem Zustande mit D.T. ausschütteln und überdies wird es während der Aufarbeitung durch das wiederholte Eindampfen in salzsaurer Lösung entfernt. Eine empfindliche Störung der Bleibestimmung wird aber durch die Anwesenheit von Thallium verursacht. Zwar gibt H. FISCHER¹¹ an, daß sich in cyanidhaltiger Lösung nur Blei mit D.T. ausschütteln läßt, wenn vorher oxydiert wurde, doch zeigten Versuche, daß nach der Oxydation des Thalliums mit Brom und nach Aufnehmen des erhaltenen Eindampfrückstandes mit Lösungen von Kaliumcyanid oder Natriumbicarbonat, zumindest der Großteil des Thalliums mit D.T. ausschüttelbar ist¹². Es wurde auch kein einfacher und einwandfreier Weg gefunden, um das Blei neben Thallium polarographisch zu bestimmen. Bei pol. Aufnahmen von chlorid-, tartrat- oder auch rhodanidhaltigen Lösungen gehen die Stufen von Blei und Thallium ineinander über. Eine Möglichkeit der Unterscheidung besteht zwar bei polarographischen Aufnahmen von Alkalihydroxyd enthaltenden Lösungen, doch wurden, wie bereits erwähnt¹³, nur schlecht ausgebildete Stufen erhalten und es war bei der Ausführung der eigentlichen Analysen in keinem Falle möglich, aus solchen Aufnahmen einen Schluß zu ziehen, ob dem ohnehin in geringer Konzentration vorliegenden Blei ein Bruchteil Thallium beigemischt war. Durch die in alkalischer, bzw. cyanalkalischer Lösung aufgenommenen Polarogramme konnte aber in allen Fällen gezeigt werden, daß zumindest 70% der erhaltenen Stufenhöhen auf die Anwesenheit von Blei zurückzuführen sind.

¹¹ a) *Angew. Chem.* **46**, 443 (1933); b) **47**, 685 (1934).

¹² O. B. WINTER, H. M. ROBINSON, F. W. LAMB, E. J. MILLER, *Ind. Eng. Chem. An. Ed.* **7**, 265 (1935); L. A. HADDOCK, *Analyst.* **60**, 394 (1935).

¹³ Siehe Seite 84.

Durchführung der Analysen.

Über Einzelheiten der Probeentnahmen und der Auswertung erhaltener Resultate soll an anderer Stelle berichtet werden¹⁴. Hier seien nur der Gang und die Resultate der durchgeführten Analysen angegeben und die Leistungsfähigkeit der gewählten Methoden besprochen.

Vor der Entnahme, die nach Möglichkeit so vorgenommen wurde, daß das Quellwasser mit keinem Bestandteil aus Messing, Kupfer etc. in Berührung kam, liefen die Quellwässer mindestens 10 Minuten ab. Nach dem Einfüllen, bei welchem ein Überlaufen des Wassers vermieden wurde, erfolgte der Verschluß der Flaschen¹⁵. Es wurden von jeder Quelle zwei Proben entnommen, von welchen die eine nach der durch Modellversuche überprüften Methode eingedampft und aufgearbeitet, die andere direkt mit Dithizon-Tetrachlorkohlenstoff ausgeschüttelt wurde. Durch diese unterschiedliche Aufarbeitung von Parallelproben konnte die Brauchbarkeit des zweiten, weit einfacheren Verfahrens für verschiedene Quelltypen kontrolliert werden; dieses Verfahren ist im folgenden als erstes beschrieben.

Direktes Ausschütteln.

Bei diesem Verfahren wurde die Probe direkt mit Dithizon-Tetrachlorkohlenstoff ausgeschüttelt, letzterer mit konz. Salzsäure rückgeschüttelt, der nach dem Eindampfen erhaltene Rückstand von organischer Substanz befreit und in Kaliumchloridlösung aufgenommen.

Die mit der Probe angefüllte Flasche wurde äußerlich gut gereinigt, trocken gewischt, auf der Waage vom Verschluß befreit und ohne Kork, nur mit einem Cellophanpapier bedeckt, gewogen¹⁵. Nach Ermittlung der p_H -Zahl¹⁶ durch Tüpfeln mit Indi-

¹⁴ H. STORM, G. KUHLE und K. HELLER, Lotos Prag, im Druck.

¹⁵ Siehe Seite 87.

¹⁶ Meist $p_H = 7-8$; Proben, welche $p_H = 6$ hatten, wurden nach Ausschütteln mit D. T. bis zur bleibenden Grünfärbung, durch Zugabe von NaHCO_3 -Lösung allmählich auf $p_H = 8$ gebracht.

katorpapier wurde etwas mehr als die Hälfte des Wassers in eine Flasche mit Glasverschluß gefüllt, welche ebenso wie die zur Probeentnahme bestimmten Flaschen⁹ behandelt und gereinigt worden war. Beim Schütteln mit 50 cm³ D.T. färbte sich die Tetrachlorkohlenstoffschicht rot und konnte in einem ein Liter fassenden Scheidetrichter abgelassen werden, der zuletzt durch Schütteln mit 0,3%iger Natriumbicarbonatlösung und D.T. gereinigt worden war.

Das Ablassen der Tetrachlorkohlenstoffschicht erfolgte nach dem Umdrehen der Flasche durch Öffnen des Hahnes⁹. Es empfiehlt sich, nach dem Ablassen von 20—25 cm³ D.T. die Flasche neuerdings aufrecht zu stellen, den Hahn kurz zu öffnen, um dann nach neuerlichem Umdrehen, die sich rasch sammelnde CCl₄-Schicht wiederum abzulassen. Bei einiger Vorsicht kann eine recht genaue Abtrennung der beiden Phasen erreicht werden.

Es wurde nun so oft mit frischem D.T. (25—50 cm³) ausgeschüttelt und dieser gesammelt, bis eine Portion auch nach langem kräftigen Schütteln grün blieb. Nach Abstumpfen mit Salzsäure auf $p_H = 7$ konnte neuerlich mit je 25 cm³ D.T. bis zur bleibenden Grünfärbung geschüttelt und die gesamte Tetrachlorkohlenstoffphase im Scheidetrichter vereinigt werden. Schließlich kam der bei $p_H = 6$ verwendete D.T. in die eigentliche, noch etwa halb gefüllte Probeflasche. Die in der Flasche mit Glasverschluß befindliche, von den hier interessierenden Schwermetallspuren befreite wässrige Phase wurde nun weggegossen und der Inhalt der Probeflasche in die Flasche mit Glasverschluß überfüllt. Die weitere Arbeit bestand nun darin, je 50 cm³ D.T. erst in die Probeflasche zu geben, diese nach Aufsetzen des Korkes gründlich zu schütteln und nun die Tetrachlorkohlenstoffschicht in die Flasche mit Glasverschluß umzufüllen, mit welcher dann, wie bereits beschrieben, verfahren wurde. Mit den ersten 50 cm³ D.T. kamen etwa 20 cm³ 0,3%ige Natriumbicarbonatlösung in die Probeflasche. Sobald sich eine Portion D.T. nicht mehr verfärbte, vervollständigte wiederum das Ausschütteln bei $p_H = 7$ und 6 die gewünschte Abtrennung der Schwermetalle.

Der zum Ausschütteln verwendete, im Scheidetrichter gesammelte D.T. (etwa 500 cm³) war nun von geringen Mengen wässriger Flüssigkeit zu befreien, und deshalb wurde die Tetrachlorkohlenstoffschicht nochmals sauber abgetrennt und in einen wie üblich

gereinigten ⁷, zuletzt gründlich mit konz. Salzsäure ausgekochten Erlenmeyerkolben E abgelassen. Die im Scheidetrichter verbleibende wässrige Phase wurde mit etwas Leitfähigkeitswasser und Natriumbicarbonatlösung verdünnt und nochmals mit D.T. (je 10 cm³) bis zur bleibenden Grünfärbung ausgeschüttelt. Dieser D.T. kam ebenfalls in E, und die wässrige Phase konnte weggegossen werden. Nach Waschen des Scheidetrichters mit konz. HCl konnte nun mit dem Rückschütteln mit Hilfe möglichst konz. Salzsäure begonnen werden. Der Inhalt von E kam in den Scheidetrichter, dann wurden 15—20 cm³ konz. Salzsäure in E und von dort in den Scheidetrichter gegeben. Bei gründlichem Schütteln gehen die Schwermetalle in die Salzsäureschicht, welche sich dunkelrot färbt. Die Tetrachlorkohlenstoffschicht wurde wiederum in E abgelassen und die Salzsäurelösung durch die obere Öffnung des Scheidetrichters in einen wie üblich gereinigten ⁷ und mit Salzsäure gründlich ausgekochten Erlenmeyerkolben E₁ gegossen. Nachgespült wurde mit etwas Salzsäure. Dieses geschilderte Rückschütteln wurde noch viermal mit je 10—15 cm³ konz. Salzsäure wiederholt und die gesamten Fraktionen in E₁ gesammelt.

Immer gleichzeitig mit dem jeweiligen, für das Abstumpfen oder Rückschütteln notwendigen Zusatz der Salzsäure, wurden gleich große Volumina in einen Kolben E₀ gegeben, dessen Inhalt in einem 25 cm³ fassenden, zuletzt mit Salzsäure ausgekochten Becherglas B₀ überfüllt und dort eingedampft wurde. Dies geschah gleichzeitig mit dem Eindampfen, der beim Rückschütteln erhaltenen, in E₁ befindlichen salzsauren Lösung, in einem zweiten Becherglas B₁. Beide Kolben wurden viermal mit je 5—10 cm³ Salzsäure nachgespült, und nachdem auch diese Flüssigkeiten zur Trockene verdampft waren, mußten die dunkel gefärbten Rückstände in B₁ von organischer Substanz befreit werden; der Inhalt von B₀ wurde gleichzeitig derselben Behandlung unterzogen.

Zuerst wurden die Rückstände in Aluminiumblöcken auf 350° erhitzt. Nach Zusatz von einem Tropfen Brom und 1 cm³ Salzsäure, blieben B₁ und B₀, gut geschützt durch eine Glasglocke, etwa 24 Stunden stehen. Nach dem Eindampfen am Sandbad konnten die Proben wiederum einige Stunden im Aluminiumblock erhitzt werden, wobei mit Hilfe eines Aluminiumbleches und durch geeignete Aufstellung der ganzen Apparatur ein hinreichender Schutz

vor Verunreinigungen geboten wurde. Da sich meist noch Spuren organischer Herkunft in B_1 zeigten, wurde die Behandlung mit Brom und das Erhitzen fast bei allen Proben wiederholt, dann die Rückstände mit Salzsäure befeuchtet, am Sandbad getrocknet und im Aluminiumblock auf 110° erhitzt. Hierauf wurde der Inhalt der Bechergläser mit je 5 cm^3 $0,05\text{ m}$ Kaliumchloridlösung aufgenommen, und nach eintägigem Stehen konnten die so erhaltenen Endlösungen für polarographische Aufnahmen benützt werden. Diese Endlösungen, welche alle in der Probe vorhandenen, zu suchenden Schwermetalle enthielten, wurden unter luftdicht schließenden Glasglocken aufbewahrt und kamen nicht in den Raum, in welchem der Polarograph aufgestellt war.

Eindampfen der Proben.

Bei diesem an Modellversuchen erprobten Verfahren wurden die Proben auf etwa 400 cm^3 eingengt, filtriert und das alkalische Filtrat (F_1) mit Dithizon-Tetrachlorkohlenstoff ausgeschüttelt. Der aus dem Filterrückstand erhaltenen salzsauren Lösung konnte durch Ausschütteln mit D.T. zuerst das Kupfer (FCu) entzogen werden, und nach dem Neutralisieren wurden die übrigen Metalle mit Hilfe von D.T. abgetrennt (F_2) und meist mit F_1 vereinigt (F). Nach Rückschütteln mit Salzsäure, Zerstörung der organischen Substanz im Eindampfrückstand und Auffüllen der einzelnen Fraktionen mit Kaliumchloridlösung konnten die eigentlichen Bestimmungen der Schwermetalle vorgenommen werden.

Von den bereits beschriebenen Eindampfapparaturen¹⁷ standen drei zur Verfügung, sodaß zu gleicher Zeit zwei Proben und ein Leerversuch aufgearbeitet werden konnte.

Aus der Probeflasche, die mit einem Becherglas bedeckt und außerdem durch eine Glasglocke vor Verunreinigungen geschützt war, kam die Probe erst in ein Zwischengefäß, ein 800 cm^3 fassendes Becherglas G, und von diesem, durch den aufgesetzten Trichter T, in den Eindampfkolben¹⁷. G wurde unter einer Glasglocke

¹⁷ Siehe Seite 88.

aufgehoben, T kam in den Hals der Probeflasche. Das Einengen dauerte etwa 200 Stunden. Die zum Leerversuch verwendeten 500 cm³ 3%iger Natriumbicarbonatlösung wurden nicht erhitzt, sondern nur Luft durch die Apparatur gesaugt und außerdem das Nachfüllen durch Aufsetzen des Trichters markiert. Probeflasche und Zwischengefäß G wurden schließlich mit etwas Leitfähigkeitswasser nachgewaschen; etwa die gleiche Menge des Wassers kam in den Eindampfkolben des Leerversuches. Alle verwendeten Glasgefäße wurden wie üblich gereinigt⁷ und schließlich mit Leitfähigkeitswasser gewaschen.

Jede nach dem Einengen verbliebene Probe von etwa 400 cm³ wurde nun in einen mit Natriumbicarbonatlösung und D.T. gereinigten 1 Liter fassenden Scheidetrichter filtriert, und zwar durch ein in T eingelegtes mit Salzsäure (1:2) gewaschenes Weißbandfilter¹⁸; mit Hilfe des Aufsatzes B¹⁷ konnte T bequem auf den mit Normalschliff IV versehenen Scheidetrichter aufgesetzt werden.

Während des Filtrierens, das auch mit dem Leerversuche vorgenommen wurde, kamen etwa 30 cm³ Salzsäure in die nun leere Probeflasche, von dort nach gründlichem Ausspülen in das Becherglas G und — nach Beendigung des Filtrierens — durch T und B in den Eindampfkolben A. Das Auswaschen von Probeflasche und Becherglas G wurde dreimal mit je etwa 25 cm³ Salzsäure wiederholt, wobei das Auslaugen des Rückstandes im Trichter T durch zeitweiliges Schließen des Hahnes H¹⁷ vervollständigt wurde. Manchmal riß das Weißbandfilter und wurde dann in den Kolben A gebracht. Während dieses Auslaugens war der Trichter T durch ein übergestülptes Becherglas vor Verunreinigungen geschützt. Flasche, Becherglas und Trichter wurden schließlich mit Leitfähigkeitswasser nachgewaschen, und nun konnte der salzsaure Inhalt des Eindampfkolbens A eingengt werden. In den Eindampfkolben des Leerversuches kamen alle Zusätze zur gleichen Zeit und in etwa gleichen Mengen.

Während des Einengens der salzsauren Lösung konnte die im Scheidetrichter S befindliche alkalische Fraktion, welche stets arm an Schwermetallen war, wie üblich bei verschiedener p_H ausgeschüttelt werden, wobei Portionen von 15—20 cm³ D.T. ver-

¹⁸ Siehe Seite 89.

wendet wurden. Die wässrige Phase wurde weggegossen und D.T. im Erlenmeyerkolben E_1 gesammelt.

Der im Eindampfkolben befindliche salzsaure Anteil der Probe war inzwischen auf etwa 20 cm^3 eingedampft und konnte nun nach Verdünnen mit etwa 50 cm^3 Leitfähigkeitswasser, so wie bereits beschrieben, filtriert und mit Salzsäure (1:2) gewaschen werden. Der auf dem Filter verbleibende Rückstand wurde mit wenig Leitfähigkeitswasser und dann mit etwa 3%iger Natriumbicarbonatlösung gewaschen. Nun kam bei geschlossenem Hahn H soviel D.T. in den Trichter, daß das Filtrierpapier fast bedeckt war. Nach einigem Stehen konnte die D.T.-Schicht in einen Kolben E abgelassen und der Rückstand nochmals mit wenig D.T. nachgewaschen werden. Eine gleiche Behandlung wurde dem Leerversuch zuteil.

Inzwischen kamen 50 cm^3 3%ige Natriumbicarbonatlösung und etwa 20 cm^3 D.T. in die Probeflasche und von dort, nachdem diese kräftig geschüttelt worden war, in das Becherglas G. Die Tetrachlorkohlenstoffschicht verfärbte sich für gewöhnlich erst nach dem Umfüllen und Schütteln im Eindampfkolben A. Von diesem kamen beide Phasen in den Scheidetrichter S_1 . Die Tetrachlorkohlenstoffphase wurde in den Kolben E abgelassen, während die im Scheidetrichter S_1 verbliebene Bicarbonatlösung zusammen mit frischen 15 cm^3 D.T. in die Probeflasche gegeben, und das ganze Waschverfahren wiederholt wurde. Obzwar die Tetrachlorkohlenstoffphase nun meist grün blieb, wurde nochmals gewaschen.

Die verbliebene Natriumbicarbonatlösung konnte zum Abstumpfen der salzsauren Fraktion im Scheidetrichter S verwendet werden. Das Kupfer wurde nun bei $p_H = 1$ und 2 mit dem im Kolben E befindlichen D.T. ausgeschüttelt, dieser in einem Kolben E_{Cu} gesammelt und wie bekannt weiter bearbeitet. Von dieser Fraktion wurden Endlösungen von 5, 2,5 oder 1 cm^3 Volumen hergestellt. Manchmal wurde auch der verwendete D.T. mit den andern Fraktionen gemeinsam aufgearbeitet.

Nach dem Entfernen des Kupfers konnte weiter abgestumpft werden. Bei etwa $p_H = 5$ begann Eisenhydroxyd auszufallen, welches, wenn in großen Mengen vorhanden, ein sauberes Abtrennen der Tetrachlorkohlenstoffphase erschwerte. Das Ausschütteln bei $p_H = 6,5-7$, ergab intensive Rotfärbungen der Tetrachlorkohlen-

stoffschicht. Es mußte vor dem Abtrennen längere Zeit gewartet werden, bis sich die Phasen hinreichend trennten. Der zum Ausschütteln verwendete D.T. wurde, meist gemeinsam mit dem beim Extrahieren der alkalischen Fraktion erhaltenen, in E_1 gesammelt, und da es trotz großer Vorsicht beim Abtrennen der Tetrachlorkohlenstoffphase nicht zu vermeiden war, daß Teile des Niederschlages (Eisenhydroxyd) und damit der wässrigen Phase in E_1 gelangten, war es notwendig, den Inhalt von E_1 wie bereits beschrieben¹⁹, zu reinigen.

Schließlich blieben bei der weiteren Aufarbeitung²⁰ von jeder Probe für gewöhnlich zwei Bechergläschen mit Endlösungen von F_{Cu} und F. Abweichungen von dieser Norm sind bei den einzelnen Analysen angeführt.

Möglichst gleichzeitig und gleichartig mit der eben geschilderten Aufarbeitung von je zwei Proben wurde der Leerversuch durchgeführt, zu welchem alle Zusätze von den gleichen Vorratsgefäßen in etwa gleicher Menge gegeben wurden, ausgenommen D.T., von welchem weniger gebraucht wurde.

Polarogramme.

Da für die zu den polarographischen Aufnahmen³ benützten Elektrodengefäße 0,1 bis 0,6 cm³ genügten, konnten zahlreiche Bestimmungen von Metallkonzentrationen in den Endlösungen vorgenommen werden. Es wurden Polarogramme von Kaliumchlorid-, Rhodanid-, Tartrat-, Alkalihydroxyd- und Cyanid-haltigen Lösungen hergestellt und, wenn kein zufriedenstellender Aufschluß erhältlich war, auch chemische Nachweis- und Bestimmungsmethoden angewandt. Zur Entnahme kleiner Volumina dienten Pipetten und Mikrobüretten, welche die Schätzung von 0,002 cm³ gestatteten.

Die Berechnung der Stufenhöhen, bei Aufnahmen von nicht verdünnten Endlösungen, erfolgte nach der bereits mitgeteilten¹ Formel I.

$$\frac{M \cdot a \cdot m \cdot St_p \cdot E_T \cdot 1000}{St_r \cdot E_p} = w \quad I$$

¹⁹ Siehe Seite 94.

²⁰ Siehe Seite 95.

Es bedeutet: „M“ das Atomgewicht des zu suchenden Stoffes. „a“ das Gesamtvolumen der Endlösung in cm^3 (meist 5). „m“ die Molarität der Standardlösung (stets 0,0001), „E_p“ die Galvanometerempfindlichkeit bei der Aufnahme der Probe. „E_T“ jene bei der Standardaufnahme (stets 0,1). „St_p“ die Stufenhöhe bei der Aufnahme der Probe in mm. „St“ jene bei der Standardaufnahme in mm (je nach der verwendeten Kapillare 16—18,5 mm) und „w“ die Anzahl γ des Stoffes in a cm^3 .

Die vereinfachte Formel Ia lautet:

$$\frac{M \cdot a \cdot \text{St}_p \cdot 0,01}{\text{St}_T \cdot E_p} = w \quad \text{Ia.}$$

Für die polarographischen Aufnahmen von Tartrat, Rhodanid, Hydroxyd oder Cyanid enthaltenden Lösungen, wurde manchmal etwas festes Salz zugegeben, meist aber die verwendete Endlösung auf das Doppelte verdünnt; in diesem Falle entsprechen die in der gesamten Endlösung vorhandenen γ dem Werte „2w“²¹.

Für „M“ wurden folgende Atomgewichte eingesetzt: Cu = 63,6, Bi = 209, Pb = 207, Zn = 65,4 bzw. Ni = 58,7.

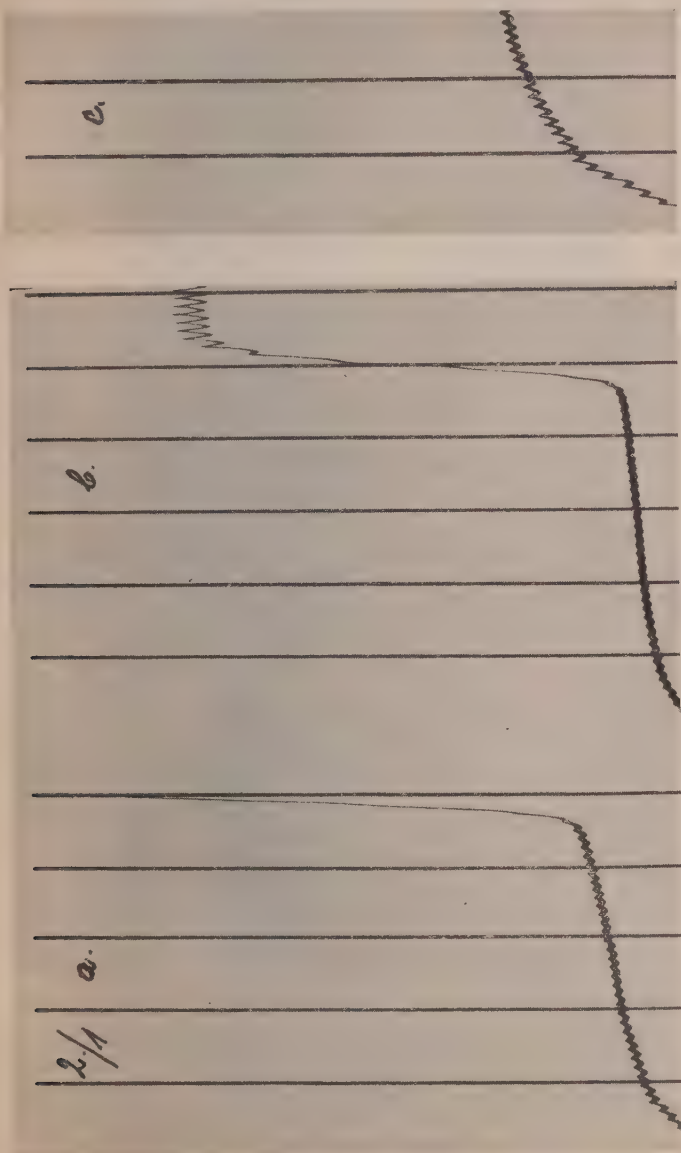
Die nachfolgende Auswahl von Polarogrammen, welche einen Einblick in die Methodik geben soll, bringt Aufnahmen, welche bei einer Meßspannung von etwa 4 Volt ausgeführt wurden. Der Abstand der Markierungsstriche (Teilstriche) entspricht also einer Spannungsänderung von 0,2 Volt. Wo nicht anderes angegeben, wurden Zehntelkubikzentimeter von Endlösungen benutzt, welche mit Hilfe von 5 cm^3 (= a der Formel I) 0,05 m Kaliumchloridlösung hergestellt worden waren.

²¹ In der ersten Mitteilung, I. c., Seite 205, soll die Formel II statt

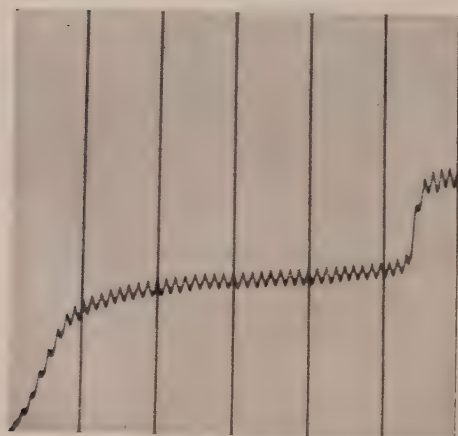
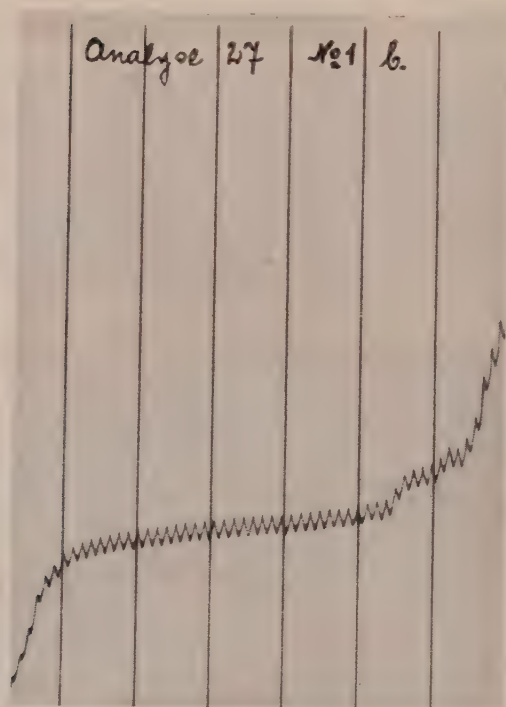
$$e = \frac{w \cdot u}{u + z} \text{ richtig heißen: } e = \frac{w \cdot (u + z)}{u}$$

Dieser Irrtum wurde deshalb nicht bemerkt, weil auch bei den in der ersten Mitteilung angegebenen Versuchen stets „u = z“ war und „w“ einfach mit „2“ multipliziert wurde, und weil bei dem gegebenen Beispiel 1.) E_p nicht „1/2“, sondern 0,2 war und 2.) E_p (0,2) und E_T (0,1) bei der Berechnung nach Formel I vertauscht wurden; bei richtiger Ausrechnung wird dann nicht „82,8 %“, sondern „20,7 %“ Blei erhalten.

Polarographische Aufnahmen von Endlösungen ohne Zusatz:



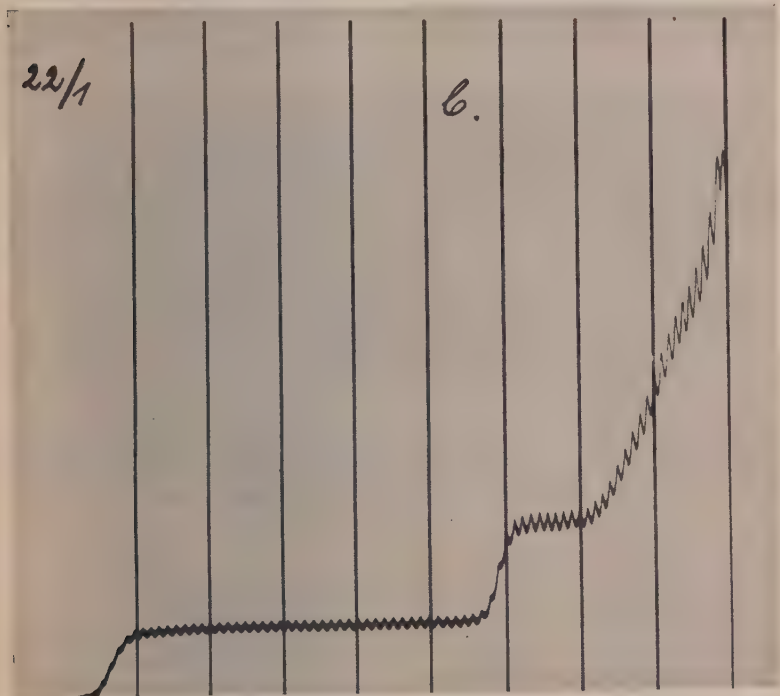
2/1. Aufnahmen von 0,2 cm³ Endlösung der direkt ausgeschüttelten Probe des Karlsbader Sprudels bei a) $E = 0,1$, b) $E = 0,05$ und c) $E = 0,2$. Str = 16. Die Stufen vor dem 1. Teilstrich (Cu?) sind schlecht auswertbar. In „b“ ist die Stufe von Zn (+ Ni) beim 5. Teilstrich 63 mm (Stp.) hoch. Eine dem Kobalt zukommende Stufe beim 6. Teilstrich ist nicht zu sehen. Bei „c“ ist eine kleine Bleistufe von kaum 0,5 mm Höhe (2. Teilstrich) sichtbar.



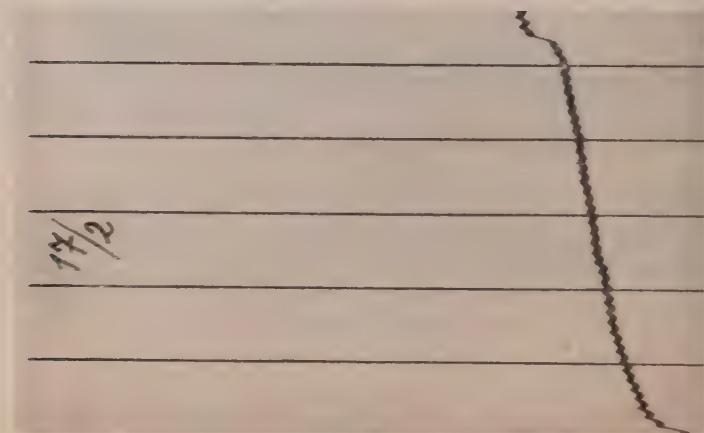
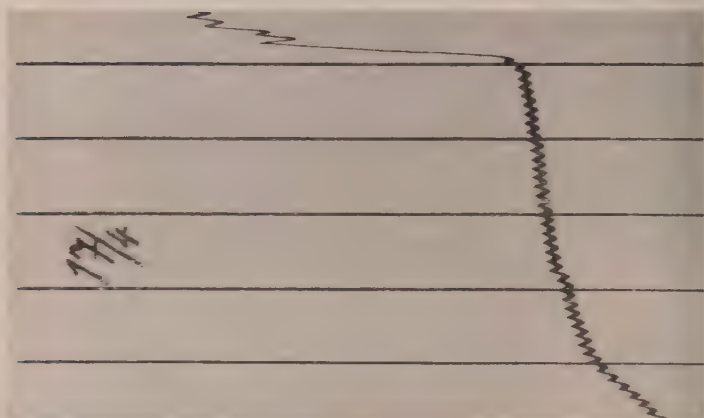
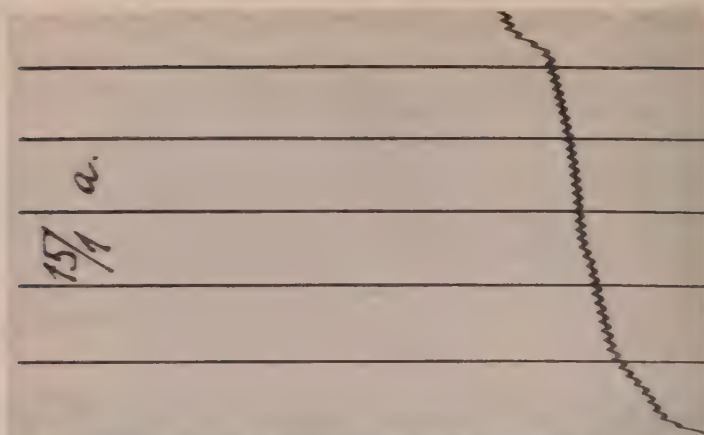
Text auf der nächsten Seite.

27/1. Aufnahmen von 0,2 cm³ Endlösung der eingeeengten Eisenquelle, Karlsbad: $E = 0,05$, $St_T = 17$, $a = 10$ cm³. Da die 4,5 mm ($= St_p$) hohe Stufe von Zink (+ Ni) erst nach dem 5. Teilstrich auftrat, wurde ein zweites Polarogramm (27/4) nach Zusatz einer Spur Zinksulfatlösung hergestellt, und dadurch sichergestellt, daß die nun höhere Stufe tatsächlich dem Zink (oder Nickel) zukommt. Die Stufe bei Beginn der Kurve wurde nicht ausgewertet: sie läßt die Anwesenheit von Kupfer vermuten. Die Stufe am 6. Teilstrich kommt nicht dem Kobalt zu, da dieses qualitativ nicht nachweisbar war ²².

²² A. A. BENEDETTI-PICHLER und W. F. SPIKÉS, Introduction to the Microtechn. of Inorg. Qual. Analysis. Verlag Microchemical Service, Douglaston, 1935, 159.



22/1. Aufnahme einer Endlösung, welche aus der direkt ausgeschüttelten Probe der Zentralbadquelle, Marienbad erhalten wurde. $E = 0,02$, $St_T = 16$. Am Beginn der von Kaliumchloridlösungen aufgenommenen Kurven treten selten so gut ausgebildete Stufen auf, wie die 8,5 mm hohe Stufe (Cu?) vor dem 1. Teilstrich. Die Stufe von Zn (+ Ni) liegt am 6. Teilstrich ($St_p = 13,5$). Eine Kobaltstufe ist nicht zu sehen.

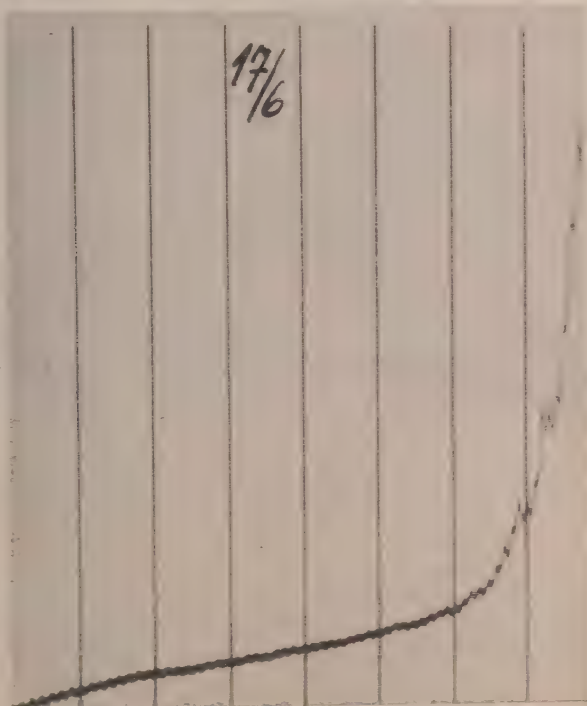


Text auf der nächsten Seite.

17.2. Aufnahme einer Endlösung, welche aus der alkalischen Fraktion der im Kurhaus entnommenen, eingeengten Joachimsthaler Quelle erhalten wurde; $E = 0.1$, $St_7 = 16$. Die Stufen bis zum 2. Teilstrich sind nicht ausgewertet, nach diesem tritt eine Bleistufe von etwa 0.5 mm Höhe auf. Die Stufe von Zn (+ Ni) nach dem 5. Teilstrich ist 5 mm hoch.

17.4. Aufnahme einer Endlösung, welche aus der sauren, von Kärger betriebenen Fraktion der im Kurhaus entnommenen, eingeengten Joachimsthaler Quelle erhalten wurde; $E = 0.1$, $St_7 = 16$. Die Stufen bis zum 2. Teilstrich sind nicht ausgewertet; nach diesem kommt eine Bleistufe ($St_7 =$ etwa 1 mm) und nach dem 5. Teilstrich eine Stufe von Zn (+ Ni) von 45 mm Höhe.

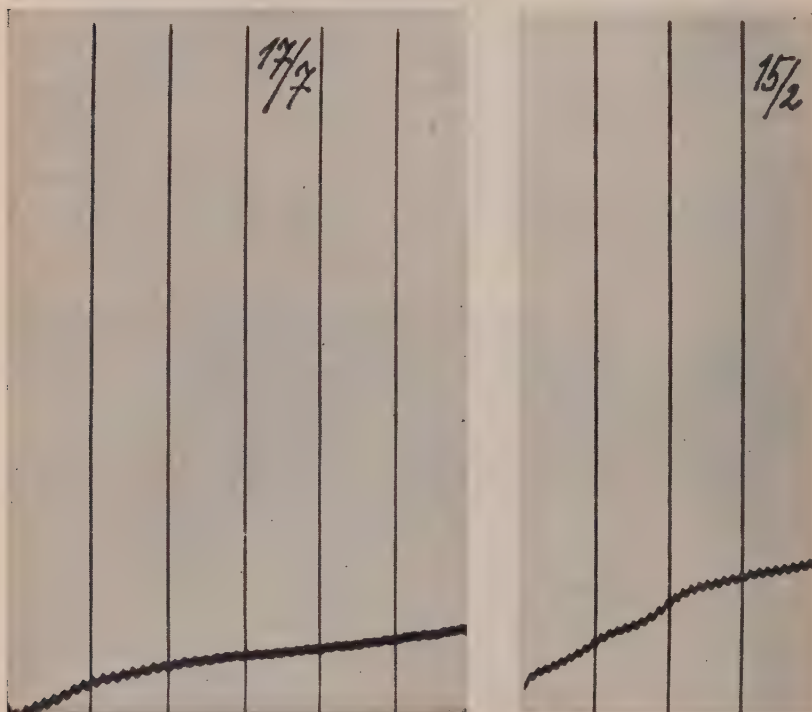
15.1 a. Aufnahme einer Endlösung, welche aus der im Schacht entnommenen Joachimsthaler Quelle erhalten wurde; $E = 0.1$, $St_7 = 17$. Die Stufen vor dem 2. Teilstrich sind nicht ausgemessen; nach diesem kommt die Bleistufe ($St_7 =$ etwa 0.5 mm) und nach dem 5. Teilstrich eine 5 mm hohe Stufe von Zink (+ Ni).



17/6. Technisch nicht einwandfreie Aufnahme einer Endlösung des Leerversuches zu der im Kurhaus entnommenen eingeengten Joachimsthaler Quelle. Die 5 cm³ Endlösung wurden aus der sauren und alkalischen Fraktion erhalten. $E = 0.1$,

$St_7 = 17.2$. Nach dem 5. Teilstrich tritt eine Zinkstufe von etwa 5 mm Höhe auf. Sie entspricht einer Menge von etwa 2 μ Zn, welche bei der Berechnung des Zinks in der Probe (etwa 160 μ Zn) nicht berücksichtigt wurden.

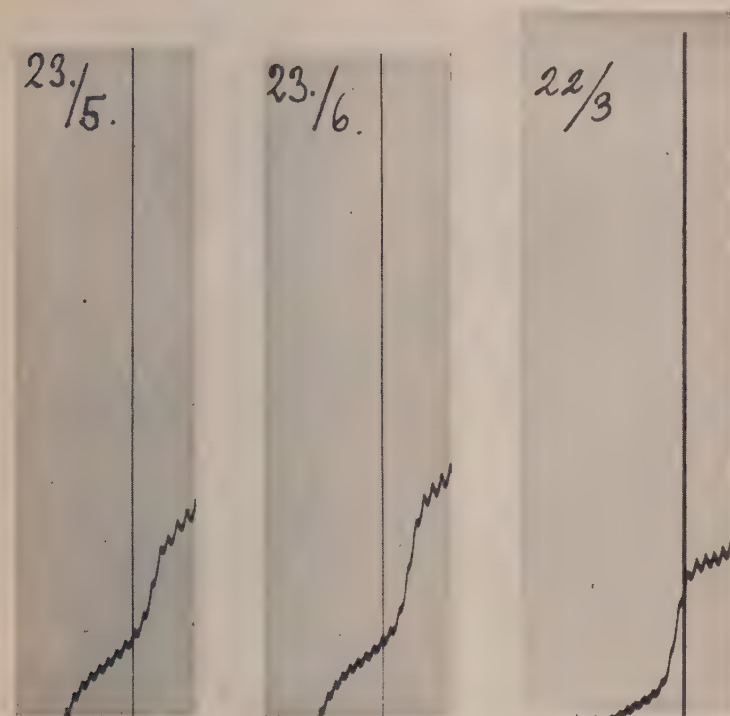
Polarographische Aufnahmen von Endlösungen nach Zusatz von Tartrat:



17/7. Aufnahme von $0,2 \text{ cm}^3$ der gleichen Lösung wie 17/6, nach Verdünnung mit $0,2 \text{ cm}^3$ 20% iger Seignettesalzlösung; $E = 0,1$, $St_T = 17$, 2w. Der Nachweis von Kupfer mit D.T. und von Wismut²³ in je 1 cm^3 verlief negativ.

15/2. Pol. Aufnahme von $0,3 \text{ cm}^3$ einer mit etwas festem Seignettesalz versetzten Endlösung, welche aus der direkt ausgeschüttelten Probe der im Schacht entnommenen Joachimsthaler Quelle erhalten wurde. $E = 0,1$, $St_T = 17$. Beim 1. Teilstrich ist eine etwa 1,7 mm hohe Kupferstufe und beim 2. eine etwa 2 mm hohe Wismutstufe ($St_T = 25,5!$). Beim 3. Teilstrich ist eine kleine Bleistufe von etwa 0,5 mm Höhe. Durch die Zugabe von festem Seignettesalz ist eine genaue Bestimmung der Metallkonzentration nicht möglich.

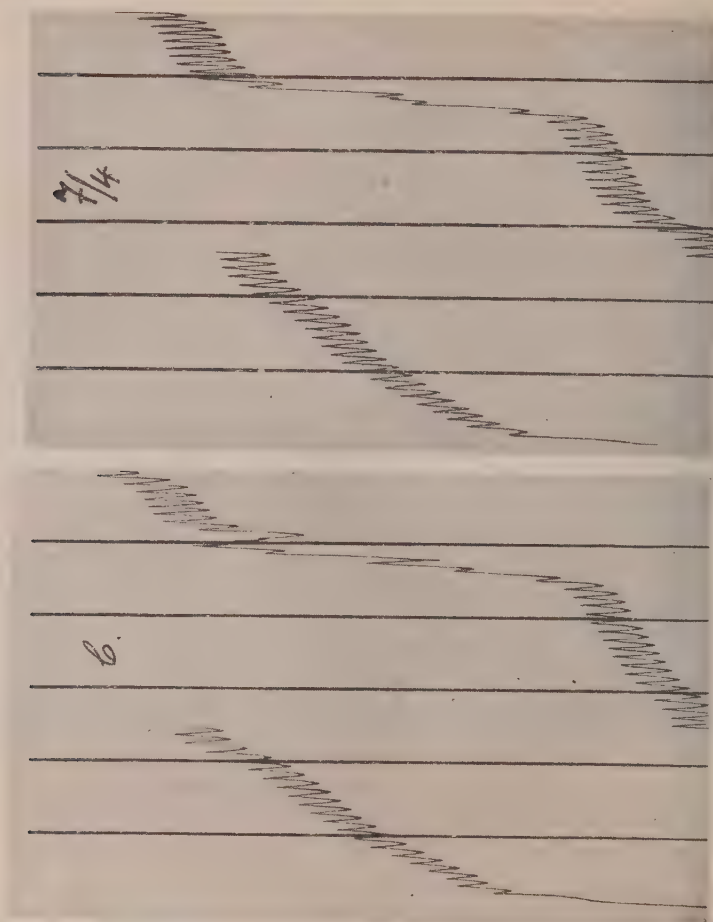
²³ F. FEIGL, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. Akad. Verlagsges. Leipzig, 2. Auflage. 1935, 163, 164.



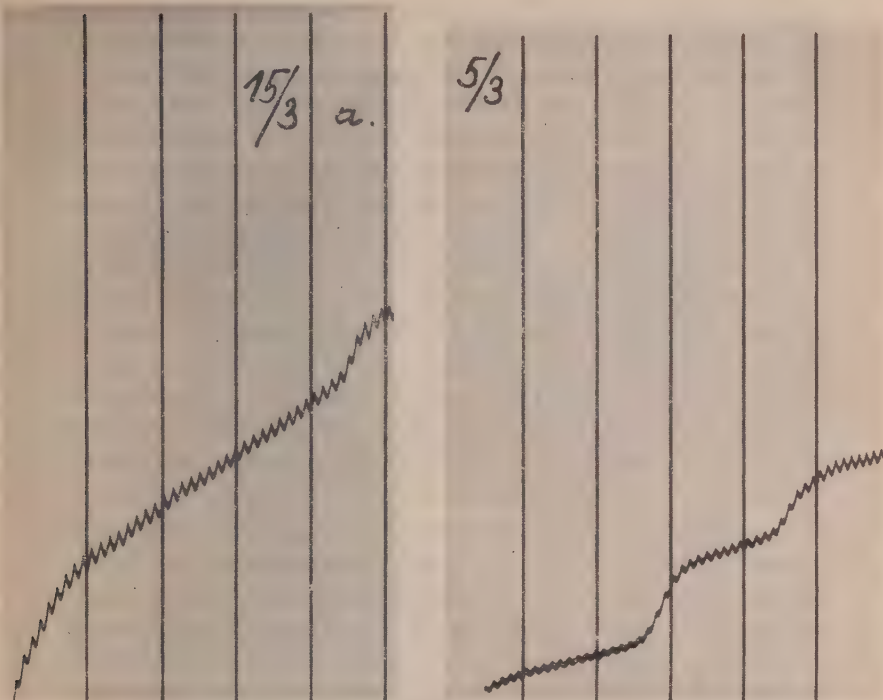
23/5. Aufnahme einer mit 20%iger Seignettesalzlösung auf das Doppelte verdünnten Endlösung, welche aus der direkt ausgeschüttelten Probe des Kreuzbrunn, Marienbad, erhalten wurde. $E = 0,1$, $St_T = 17$, 2w. Die Kupferstufe nach dem 1. Teilstrich ($St_p = 12$) wird höher, wenn man der Lösung etwas Kupfersulfat zusetzt, wie 23/6 zeigt.

22/3. Aufnahme einer mit 20%iger Seignettesalzlösung, auf das doppelte verdünnten Endlösung, welche aus der direkt ausgeschüttelten Probe der Zentralbadquelle, Marienbad erhalten wurde: $E = 0,1$, $St_T = 16$, 2w. Die Höhe der Kupferstufe beträgt 16 mm ($= St_p$).

Polarographische Aufnahmen von Endlösungen nach Zusatz von Rhodanid:



7/3. Aufnahme einer mit 0,1 m KCNS-Lösung, auf das Doppelte verdünnten Endlösung, welche aus der im Kurhaus entnommenen direkt ausgeschüttelten Joachimsthaler Quelle erhalten wurde. $E = 0,2$, $St_r = 18,5$, 2w. Nach dem 2. Teilstrich wurde die Aufnahme unterbrochen, der Polarograph verschoben, und dann weiter aufgenommen. Die Stufen vor dem 3. Teilstrich sind nicht ausgewertet. Bei diesem zeigt sich eine Nickelstufe ($St_p = 1,5$), deren Höhe nach Zusatz einer Spur Nickelsulfat zunimmt (7/4). Nach dem 4. Teilstrich erscheint die Zinkstufe, welche theoretisch auch durch das Kobalt verursacht werden kann.



15/3 a. Aufnahme einer mit 0,1 m KCNS-Lösung auf das Doppelte verdünnten Endlösung, welche aus der im Schacht entnommenen, direkt ausgeschüttelten Joachimsthaler Quelle erhalten wurde. $E = 0,2$, $St_r = 18,5$, 2w. Die Stufen bis zum 3. Teilstrich sind nicht ausgewertet. Bei diesem ist eine Nickelstufe von etwa 0,2 mm Höhe, und nach dem 4. Teilstrich eine Zinkstufe, welche theoretisch auch durch Kobalt hervorgerufen sein könnte.

15/3. Aufnahme einer mit 0,1 m KCNS-Lösung, auf das Doppelte verdünnten Endlösung, welche aus der eingengten Probe der Rudolfsquelle, Marienbad, nach Entfernung des Kupfers erhalten wurde. $E = 0,1$, $St_r = 18,5$, 2w. Vor dem 3. Teilstrich: Nickelstufe ($St_p = 10,2$ mm). Nach dem 4. Teilstrich: Stufe von Zink (+ Co), 6,5 mm hoch.

Ermittlung der einzelnen Metalle.

Kupfer. Seine Bestimmung erfolgte durch polarographische Aufnahmen von 10%igen Seignettesalzlösungen (siehe Polarogramme 15/2, 22/3, 23/5, 23/6 und 17/7). Es wurde in den entspre-

chenden Leerversuchen in Mengen von höchstens 1 γ nachgewiesen. Oft, besonders bei Anwesenheit von Eisen, waren die Stufen nicht gut meßbar und in diesen Fällen wurde eine maßanalytische Bestimmung mit Hilfe von Dithizon-Tetrachlorkohlenstoff²⁴ vorgenommen. Die vorher hergestellten Polarogramme gestatteten bereits einen Schluß auf die Mengen des vorhandenen Kupfers, sodaß die Konzentration von Dithizon in den Titerlösungen (bis etwa 0.2 mg D. in 100 cm³ CCl₄) entsprechend gewählt werden konnte. Anschließend an die eigentliche Titration, welche für gewöhnlich mit 1 cm³ Endlösung vorgenommen wurde, erfolgte auch die Ermittlung des Titors. Es wurde in schwach salzsaurer Lösung mit jeweils 0.5 cm³ D.T. ausgeschüttelt. Bei diesem maßanalytischen Verfahren stören freilich Pd, Au, Ag, Hg und Sn²⁵, deren Anwesenheit aber in keinem Falle an der ihnen eigenen Verfärbung beobachtet werden konnte. Die größte zu bestimmende Kupfermenge betrug 412 γ , die kleinste 2,5 γ .

Wismut. Die polarographische Bestimmung dieses Metalles war selten eindeutig. Von fast jeder Probe wurde der im Bechergläschen verbleibende Rest der Endlösung (etwa 0,5–1 cm³) einer qualitativen Prüfung²³ auf Wismut unterzogen. Sie fiel nur in zwei Fällen positiv aus, in allen anderen Proben waren weniger als etwa 0.2 γ Bi in 1 kg der Probe vorhanden. Es wurden einmal 8.2 γ und einmal 4.1 γ Bi gefunden (siehe Pol. 15/2).

Blei. Die Bestimmung des Bleis in kaliumchlorid- oder seignettesalzhaltigen Lösungen (siehe Pol. 2-1, 15-1, 15-2, 17/2, 17/4, 17-6 und 17-7) gelang gut, wenn auch die geringe Höhe der Stufen eine genaue Messung meist nicht zuließ. Bei dem Leerversuch zu den eingeeengten Proben des Sprudels und Parkbrunns, Karlsbad, wurde eine Bleistufe gefunden, deren Höhe bei der Berechnung des Bleigehaltes dieser Proben in Abzug gebracht werden mußte. Wie schon erwähnt²⁶ büßt die Genauigkeit von Bestimmungen der ohnehin geringen Bleimengen auch durch den Umstand ein, daß keine einfache, verlässliche Trennung des Bleis von etwa vorhandenem Thallium gefunden wurde; es waren aber sicher weniger als

²⁴ H. FISCHER, Angew. Chem. 47, 691 (1934).

²⁵ Siehe Seite 92.

²⁶ Siehe Seite 92.

0,1 γ Tl. in 1 kg der untersuchten Proben vorhanden. Die größte zu bestimmende Bleimenge betrug 19,5 γ , Pb, die geringste 1,2 γ .

C a d m i u m wurde in keiner der untersuchten Proben gefunden und es waren somit weniger als etwa 0,1 γ Cd pro 1 kg der Quellen vorhanden.

Z i n k. Seine Bestimmung erfolgte, wenn die ermittelte Menge Nickel nur 1—3% des Zinks betrug, durch Auswertung der Stufen, welche bei polarographischen Aufnahmen von Kaliumchloridlösungen erhalten wurden (siehe die Polarogramme 2/1, 15/1, 17/2, 17/4, 17/6, 22/1, 27/1 und 27/4); andernfalls wurden die Aufnahmen von Rhodanidlösungen herangezogen (siehe Pol. 5/3). Ebenso wie die kleinen Mengen Nickel, konnten auch die Zinkspuren vernachlässigt werden, welche sich in vielen Leerversuchen vorfanden, denn die Menge des tatsächlich in den Proben gefundenen Zinks. betrug für gewöhnlich mehr als das Hundertfache. Die größte zu bestimmende Zinkmenge betrug 932 γ Zn, die kleinste 9,6 γ .

N i c k e l. Es konnte stets durch polarographische Aufnahmen von Rhodanidlösungen (siehe Pol. 5/3, 7/2, 7/4 und 15/3) gut bestimmt werden; eine Trennung vom Zink durch Ausschütteln von oxalathaltiger Lösung mit D.T.¹ erübrigt sich. Die größte zu bestimmende Nickelmenge betrug 103 γ Ni, die kleinste 0,32 γ .

K o b a l t. Für die polarographische Ermittlung des Kobalts war zwar eine Abtrennung vom Zinküberschuß, durch Ausschütteln von oxalathaltiger Lösung mit D.T.¹, oft nötig, doch unterblieb sie für gewöhnlich, weil vorhandenes Eisen die Erkennung von kleinen Kobaltstufen empfindlich stört. Es wurde aber ein Nachweis von Kobalt in je 1 cm³ Endlösung versucht, und zwar durch Fällung als Kaliumcobaltinitrit und Untersuchung des eventuell entstehenden Niederschlages²². Es konnte in keiner der untersuchten Proben Kobalt nachgewiesen werden und in 1 kg Quellwasser sind sicher weniger als 0,5 γ Co enthalten.

A n a l y s e n r e s u l t a t e.

Bemerkungen zu den Analysentabellen:

Die in runde Klammern „()“ gesetzten Zahlen zeigen an, daß es sich um eine ungenaue Ausmessung von Stufen handelt. „t“ bedeutet, daß die Bestimmung des Kupfers titrimetrisch durchgeführt

wurde. Zahlen mit dem Zeichen „<“ geben an, daß überhaupt nichts gefunden wurde; sie deuten beiläufig die Grenze der Nachweisbarkeit an. „a“ sind stets direkt ausgeschüttelte Proben, „b“ die nach dem Eindampfen aufgearbeiteten. Beträgt die Abweichung vom Mittelwert aus zwei Bestimmungen mehr als $\pm 20\%$, dann sind die angegebenen Zahlen in „/“ gesetzt. In je 1 kg der untersuchten Quellen sind sicher weniger als 0,1 γ Cd bezw. 0,5 γ Co und wo kein Wismut gefunden wurde, weniger als 0,2 γ Bi.

Marienbader Quellen.

I. Ferdinands- quelle	II. Rudolfsquelle, alt	III. Kreuzbrunn	IV. Zentralbad puelle.
a) 10.971 kg b) 13.552 kg	a) 11.280 kg b) 13.808 kg	a) 11.188 kg b) 13.908 kg	a) 11.460 kg b) 13.123 kg

I.					II.				
Metall		gefun- den, γ	in 1 kg Probe, γ		Metall		gefun- den, γ	in 1 kg Probe, γ	
			gefunden	Mittelwert				gefunden	Mittelwert
Cu	a	318	29	29,7	Cu	a	14,5t	1,28	1,31
	b	412	30,4			b	18,7	1,34	
Pb	a	0	0	/0,1/	Pb	a	12,9	1,14	/1/
	b	1,2	(0,09)			b	0	0	
Zn	a	91,5	(8,3)	8,4	Zn	a	76	6,7	/4/
	b	116	8,5			b	27,7	2,0	
Ni	a	13,6	(1,2)	1,3	Ni	a	23,9	2,1	2,2
	b	19	1,4			b	32,3	2,3	
III.					IV.				
Cu	a	40 t	3,6	3,9	Cu	a	63,6	5,5	5,7
	b	57,5	4,2			b	78	5,9	
Pb	a	9,1	0,81	0,87	Pb	a	0	0	/0,2/
	b	13,0	0,93			b	3,2	(0,24)	
Zn	a	274	24,5	21,6	Zn	a	138	12	11,3
	b	258	18,7			b	140	10,6	
Ni	a	103	9,3	8,3	Ni	a	3,4	(0,3)	0,28
	b	102	7,3			b	3,4	(0,26)	

Bei den Proben I, II und III wurde das Zink aus Stufen berechnet, welche bei pol. Aufnahmen von rhodanidhaltigen Lösungen erhalten worden waren (siehe Pol. 5/3). Die Polarogramme der Proben I a, II b und IV a zeigten keine Bleistufen. Von der angegebenen Zinkmenge der Probe I b wurden $3,1 \gamma$ Zn in der Kupferfraktion gefunden. In der auf $2,5 \text{ cm}^3$ aufgefüllten Kupferfraktion von II b wurden $4,8 \gamma$ Zn, in der anderen Fraktion $22,9 \gamma$ Zn (Pol. 5/3) gefunden. Über den Gehalt an Zink und besonders an Blei geben die Analysen von II, dessen Probeentnahme übrigens sehr zu wünschen übrig ließ¹⁴, keinen Aufschluß. Von der Probe III a wurden polarographisch 45γ Cu (Pol. 23/5, 23/6) ermittelt. Von der bei III b angegebenen Kupfermenge befanden sich 55γ Cu in der Kupferfraktion und $2,5 \gamma$ Cu (t) in der anderen Fraktion. Das zur Probe IV a gehörige Polarogramm 22/1 zeigt zu Beginn der Kurve eine Stufe, welche auf Kupfer berechnet, etwa 85γ Kupfer ergeben würde; doch läßt sich aus Polarogramm 22/3 der verlässlichere Kupferwert ermitteln. Von der Kupferfraktion der Probe III b wurde eine $2,5 \text{ cm}^3$ fassende Endlösung hergestellt.

Karlsbader Quellen.

I. Sprudel	II. Mühlbrunn	III. Schloßbrunn
a) 9.744 kg b) 13.640 kg	a) 14.270 kg b) 11.120 kg	a) 11.069 kg b) 13.494 kg
IV. Parkbrunn	V. Eisenquelle	VI. Roter Säuerling, Drahowitz
a) 10.005 kg b) 13.546 kg	a) 13.734 kg b) 11.024 kg	a) 13.960 kg b) Nicht beendet

Die Mittelwerte für das Blei sind in keiner der Karlsbader Proben befriedigend. In dem zu den Proben I b und IV b gehörenden Leerversuch wurde ein Bleigehalt von etwa $6,5 \gamma$ ermittelt, welcher abgezogen wurde. Bei den Proben III b und IV b waren die zu bestimmenden Schwermetalle in einer einzigen, 5 cm^3 fassenden Endlösung vereinigt. Bei I b betrug die Endlösung der Kupferfraktion 1 cm^3 . Zu I a siehe das Polarogramm 2/1. Von II b wurde nur die Kupferfraktion aufgearbeitet. V a ergab eine Dithion-Tetrachlorkohlenstoff-Fraktion, welche mit verdünnter Salz-

I.					II.				
Metall		gefun- den, γ	in 1 kg Probe, γ		Metall		gefun- den, γ	in 1 kg Probe, γ	
			gefunden	Mittelwert				gefunden	Mittelwert
Cu	a	9,0 t	0,9	0,95	Cu	a	29,9	2,1	2,3
	b	13,5	1,0			b	28	2,5	
Pb	a	1,61	(0,17)	/0,3/	Pb	a	7,0	0,5	
	b	6,1	(0,45)						
Zn	a	257	26,4	25,8	Zn	a	932	65	
	b	342	25,1						
Ni	a			<0,05	Ni	a	9,0	0,65	
	b								
III.					IV.				
Cu	a	15 t	1,35	1,25	Cu	a			<0,2
	b	15 t	1,11			b			
Pb	a	10,4	0,94	/1,2/	Pb	a	1,6	(0,16)	/0,3/
	b	19,5	1,44			b	6,7	(0,49)	
Zn	a	701	63,3	59	Zn	a	70,5	7,0	7,4
	b	749	55,5			b	105	7,8	
Ni	a	4,76	0,43	0,43	Ni	a			<0,05
	b	5,9	0,43			b			
V.					VI.				
Cu	a	160 t	11,4	10,8	Cu	a	2,5 t	0,18	
	b	112	10,2			b			
Bi	a			<0,2	Bi	a	4,1	(0,3)	
	b					b			
Pb	a	1,5	(0,11)	/0,2/	Pb	a	1,3	(0,1)	
	b	3,0	(0,3)			b			
Zn	a	46,1	3,35	3,25	Zn	a	114	8,2	
	b	34,6	3,15			b			
Ni	a	1,6	(0,11)	0,13	Ni	a	0,63	(0,04)	
	b	1,6	(0,15)			b			

säure ausgeschüttelt wurde, sodaß die salzsaure Phase neben etwas Eisen alle in Betracht kommenden Schwermetalle außer Kupfer enthielt. Letzteres wurde nach der üblichen Aufarbeitung titrimetrisch ermittelt, die salzsaure Phase nochmals ausgeschüttelt und ebenfalls wie üblich aufgearbeitet. Bei V b wurden die gesamt-

ten zu bestimmenden Schwermetalle in einer einzigen 10 cm³ fassenden Endlösung vereinigt (siehe die Polarogramme 27/1 und 27/4).

Curiequelle, St. Joachimsthal.

I. Entnommen im Kurhaus.					II. Entnommen im Schacht.				
a) 12.784 kg b) 14.025 kg					a) 13.867 kg b) Nicht beendet				
I.					II.				
Metall		gefun- den, γ	in 1 kg Probe, γ		Metall		gefun- den, γ	in 1 kg Probe, γ	
			gefunden	Mittelwert				gefunden	Mittelwert
Cu	a	50 t	3,9	4,05	Cu	a	3,6 t	0,26	
	b	59 t	(4,2)			b			
Bi	a			<0,2	Bi	a	8,2	(0,59)	
	b					b			
Pb	a	7,3	0,57	0,63	Pb	a	4,9	(0,35)	
	b	9,7	(0,69)			b			
Zn	a	108	8,5	7,9	Zn	a	9,6	0,69	
	b	102	(7,3)			b			
Ni	a	2,38	0,186	/0,14/	Ni	a	0,32	(0,023)	
	b	1,29	(0,092)			b			

Bei Probe II a fiel der Wismutnachweis²³ positiv aus; siehe die Polarogramme 15/1, 15/2 und 15/3. Diese Probe weicht in ihrem Gehalt an Schwermetallspuren von dem der Probe I (siehe die Polarogramme 7/3, 7/4, 17/2, 17/4) sehr stark ab. Beim Filtrieren der alkalischen Fraktion von Probe I b riß das Filter und es wurden drei Endlösungen der 1.) alkalischen, 2.) Kupfer- und 3.) sauren Fraktion hergestellt. Bei dem entsprechenden Leerversuch wurde die alkalische und saure Fraktion vereinigt (Pol. 17/6, 17/7). Die in der Tabelle angegebenen Gesamtmengen der Schwermetalle verteilen sich folgendermaßen auf die drei Fraktionen: Cu = 1.) 5 γ, 2.) 54 γ (t); Pb = 1.) 3,23 γ, 3.) 6,47 γ; Zn = 1.) 10,2 γ, 3.) 91,8 γ und Ni = 1.) 0,43 γ, 2.) 0,86 γ.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden mit Unterstützung des Ministeriums für öffentliches Gesundheitswesen und körperliche Erziehung, Prag, und der Stadt- und Quellenverwaltungen von Karlsbad, Marienbad und St. Joachimsthal durchgeführt.

AUSBILDUNG FÜR MIKROCHEMISCHE ARBEITEN

An nachstehenden Hochschulen besteht unter der Leitung von Professoren, Dozenten und Assistenten die Möglichkeit eines Unterrichtes, bezw. einer Information für mikrochemische Spezialgebiete.

ÖSTERREICH:

GRAZ:

Institut für anorganische und physikalische Chemie an der Technischen und Montanistischen Hochschule Graz-Leoben in Graz (ehemals Institut Hofrat Prof. Dr. F. EMICH).

Prof. Dr. A. DADIEU zusammen mit Ing. O. KERMAUNER: *Qualitative anorganische Mikroanalyse*. 14-tägig, alljährlich zu Ende des Sommersemesters.

Medizinisch-chemisches Institut der Universität.

Prof. Dr. H. LIEB im Vereine mit den Assistenten Dr. A. SOLTYS und Dr. M. K. ZACHERL: *Mikrochemisches Praktikum unter besonderer Berücksichtigung der quantitativen organischen Mikroanalyse nach Pregl*. Lab.-Taxe 40 Schilling. 2—3mal jährlich.

Institut für pharmazeutische Chemie der Universität.

Prof. Dr. A. ZINKE: *Mikrochemische Kurse* (in den Osterferien und im Monat September auch *Ferialkurse*).

Institut für biochemische Technologie an der Technischen und Montanistischen Hochschule Graz-Leoben in Graz.

Prof. Dr. F. FUHRMANN im Verein mit Prof. Dr. G. GORBACH und Dozenten Dr. J. DONAU: 1. *Kurs über quantitative anorganisch-mikrochemische Analyse*; 2. *Kurse über die wichtigsten biochemischen Mikromethoden*.

INNSBRUCK:

Pharmakognostisches Institut der Universität.

Prof. Dr. L. KOFLER, Prof. Dr. R. FISCHER, Dr. A. KOFLER: *Mikroskopisch-mikrochemische Methoden*.

WIEN:

Institut für medizinische Chemie der Universität.

Privatdozent Dr. A. FRIEDRICH: *Sämtliche Methoden der quantitativen organischen Mikroanalyse*.

Pharmakognostisches Institut der Universität.

Prof. Dr. A. MAYRHOFER: *Mikrochemie der Gifte*.

Privatdozent Dr. L. FUCHS und Privatdozent Dr. O. DAFERT: *Arzneimitteluntersuchung*.

II. Chemisches Universitätsinstitut.

Prof. Dr. F. FEIGL: *Anorg. und organische Tüpfelanalyse*.

Analytisches Universitätslaboratorium (Prof. A. Franke). Dr. FRIEDRICH HECHT: *Kurse über anorganische quantitative Mikroanalyse (vorwiegend Gewichtsanalyse, auch von Legierungen und Mineralien)*:

- a) für Studierende als einmal wöchentlich ganztägiges Praktikum (nur gegen Nachweis der entsprechenden Vorbildung und vorhergehende Anmeldung beim Institutsvorstand);
- b) Einführungs- und Fortbildungskurse; Umfang und Bedingungen nach persönlicher Übereinkunft. Anmeldungen wie oben.

Institut für anorganische und chemische Technologie der Technischen Hochschule.

Privatdozent Dr. techn. Ing. M. NIESSNER: *Mikrochemische Metalluntersuchungen*.

Hochschule für Welthandel.

Privatdozent Dr. E. GRÜNSTEIDL: *Mikromethodik der Warenprüfung einschließlich der Fluoreszenzanalyse und Fluoreszenzmikroskopie*. Wien, XIX., Greinergasse 41, II/9.

DEUTSCHES REICH:

LEIPZIG:

Chemisches Laboratorium der Universität.

Prof. Dr. C. WEYGAND und Dr. HENNIG: *Organisch-mikrochemisches Praktikum*. Wöchentlich 4 Stunden. Nichtstudenten können gleichfalls solche Kurse mitnehmen, nach Anmeldung eventuell in einem mehrwöchigen ganztägigen Ferienpraktikum.

ITALIEN:

BOLOGNA:

Istituto di Chimica Generale della R. Università. Vorstand: Prof. Dr. M. BETTI.

Privatdozent Dr. P. PRATESI: *Quantitative organische Mikroanalyse nach Pregl*. — *Untersuchungen auf dem Gebiete der Makro- und Mikrokolorimetrie*. (Der auch praktische Unterrichtsmöglichkeit bietende Kurs wird als einmonatiger Ferienkurs in den Osterferien oder vom 15. September bis 15. Oktober abgehalten.)

POLEN:

KRAKÓW (KRAKAU):

Jagellonische Universität.

Privatdozent Dr. techn. A. BOLLAND: *Mikrochemische Analyse*.

SCHWEIZ:

BERN:

Medizinisch-chemisches Institut der Universität.

Prof. Dr. L. ROSENTHALER: *Mikrochemische Übungen zur pharmazeutischen und gerichtlichen Analyse*. Wöchentlich 2 Stunden.

TSSCHECHOSLOWAKEI:

BRNO (BRÜNN):

Analytisches Institut der naturwissenschaftlichen Fakultät der Masaryk-Universität.

Prof. Dr. J. V. DUBSKÝ und Privatdozent Dr. A. OKÁC: *Vorlesungen über die Anwendung organischer Reagenzien in der Makro- und Mikro-Ana-*

lyse; Tüpfelanalyse; Mikroelektro- und Mikrogas-Analyse. Einzelne Methoden der qualitativen und quantitativen anorganischen und organischen Mikroanalyse.

PRAHA (PRAG):

Chemisches Laboratorium der Deutschen Universität.

Privatdozent Dr. K. HELLER: *Anorganisches mikrochemisches Praktikum.*

Privatdozent Dr. H. RAUDNITZ: *Organische Mikroanalyse.*

Medizinisch-chemisches Institut der Deutschen Universität.

Prof. Dr. Z. STARY: *Biologische und medizinisch-chemische Mikromethoden.*

Mineralogisches Institut der Karls-Universität.

Privatdozent Dr. R. NOVÁČEK: *Mikrochemische Methoden in Mineralogie.*

Außerdem stetige Möglichkeit für spezielle Arbeiten in der qualitativen und quantitativen mineralogischen Mikrochemie.

Chemisches Institut der medizinischen Fakultät der Karls-Universität.

Privatdozent Dr. A. RICHTER: *Mikroanalyse (Asche)*, 1st. Vorlesung.

NEUSEELAND:

DUNEDIN:

Microchemical Bureau.

TH. A. THOMSON, Director: *Tüpfelanalyse and Inorganic Microchemistry.*

E. M. THOMSON, B. A., B. Sc., B. H. Sc.: *Biochemistry.*

LIST OF COURSES IN MICROCHEMISTRY AND CHEMICAL MICROSCOPY GIVEN IN THE UNITED STATES OF AMERICA.

The list has been supplied through the courtesy of the **Microchemical Section** of the American Chemical Society. The following universities and colleges have submitted information concerning these courses:

NORTH ATLANTIC:

CAMBRIDGE, MASSACHUSETTS.

Massachusetts Institute of Technology, Department of Chemistry.

Quantitative Organic Analysis (semi-micro), ROBERT T. ARMSTRONG

4 hours, 1 term, graduate and undergraduate.

ITHACA, NEW YORK.

Cornell University, Department of Chemistry.

Introductory Chemical Microscopy, C. W. MASON, 6 hours, 1 term, graduate, undergraduate, extension in Summer.

Special Methods in Chemical Microscopy, C. W. MASON, 5 hours, 1 term, graduate and undergraduate.

Microscopic Qualitative Analysis (Inorganic), C. W. MASON, 5 to 8 hours, 1 term, graduate, undergraduate, extension in Summer.

Microscopic Methods in Organic Chemistry, C. W. MASON, 5 hours, 1 term, graduate, undergraduate.

Quantitative Microanalysis (organic and inorganic), M. L. NICHOLS, graduate, undergraduate, extension in Summer.

KINGSTON, RHODE ISLAND.

Rhode Island State College, Department of Agricultural and Biological Chemistry.

Plant Microchemistry, BASIL E. GILBERT, 5 hours, 1 term, graduate, undergraduate.

NEW BRUNSWICK, NEW JERSEY.

Rutgers University, Department of Ceramics:

Microscopic Methods (micrometric measurements, petrographic measurements microchemical methods), GEORGE S. FAUST, 5 hours, 1 term, graduate, undergraduate, extension.

Department of Chemistry:

Quantitative Inorganic Microanalysis, WM. RIEMAN III, 6 hours, 1 term, graduate and extension.

Ultimate Organic Microanalysis (quantitative), WM. RIEMAN III, 6 hours, 1 term, graduate and extension.

NEW YORK, N. Y.

Brooklyn Polytechnic Institute, Department of Chemistry and Chemical Engineering.

Elementary Chemical Microscopy, W. F. WHITMORE, 4 hours, 1 term, daytime and evenings, undergraduate and extension.

Advanced Chemical Microscopy, W. F. WHITMORE, 4 hours, 2 terms, evenings only, graduate and extension.

Semi-Micro Qualitative Analysis (use of spot tests), P. E. SPOERRI, 5 to 14 hours, 1 term, daytime, evenings and Summer, undergraduate.

Micro Organic Chemistry (emphasis on synthesis), P. E. SPOERRI, 3 hours, 1 term, graduate.

College of the City of New York, Department of Chemistry.

Quantitative Organic Analysis (micro), J. A. KUCK, 6 hours, 1 term, daytime, undergraduate, extension in Summer.

Columbia University, Department of Chemistry.

Quantitative Organic Analysis (micro), A. S. KNOLL, 10 hours, 1 term, daytime and Summer, graduate, undergraduate.

Fordham University, Department of Chemistry.

Inorganic Qualitative Microanalysis, W. A. HYNES, 4 hours, 1 term, daytime and Summer, undergraduate and extension.

Quantitative Organic Analysis (micro), F. W. POWER, 10 hours, 1 term, daytime, graduate and extension.

New York University, Washington Square College, Department of Chemistry.

Introduction to the Microtechnique of Inorganic Qualitative Analysis, A. A. BENEDETTI-PICHLER, 6 hours, 1 term, daytime and evenings, undergraduate and extension.

Quantitative Organic Microanalysis (established 1925), J. B. NIEDERL, 8 to 10 hours, 1 term, daytime, graduate and extension.

Summer Courses in Inorganic and Organic Microanalysis, extension.

ORONO, MAINE.

University of Maine, Department of Chemistry and Chemical Engineering.

Chemical Microscopy (inorganic qualitative microanalysis), CARL OTTO, 6 hours, 2 terms, daytime and Summer, graduate and undergraduate.
Micro-Qualitative Analysis (semi-micro) CARL OTTO, 10 hours, 1 term, daytime and Summer, undergraduate.

TROY, NEW YORK.

Rensselaer Polytechnic Institute, Department of Chemistry.

Quantitative Organic Microanalysis (established 1926), J. B. CLOKE and W. H. RAUSCHER, 9 to 12 hours, 1 term, graduate, undergraduate and extension.

WAYNESBURG, PENNSYLVANIA.

Waynesburg College, Department of Chemistry.

Chemical Microscopy (inorganic qual. analysis), HAROLD F. SCHAEFFER, 3 hours a week.

WELLESLEY, MASSACHUSETTS.

Wellesley College, Department of Chemistry.

Quantitative Organic Analysis including Microanalysis, HELEN S. FRENCH, 9 hours, 1 term, graduate and undergraduate.

SOUTH ATLANTIC:**BALTIMORE, MARYLAND.**

Loyola College, Department of Chemistry.

Micro Analysis (chemical microscopy, qualitative inorganic, quantitative organic microanalysis), RICHARD B. SCHMITT, 7 hours, 1 term, graduate and undergraduate, extension.

UNIVERSITY, MISSISSIPPI.

University of Mississippi, Department of Chemistry.

Semi-Micro Qualitative Analysis (with the use of spot tests), CHARLES NEVIN JONES, 4 hours, 2 terms, undergraduate.

WASHINGTON, D. C.

George Washington University, Department of Chemistry.

Qualitative Inorganic Microanalysis, W. C. KNOWLES JR., 7 hours, 1 term, daytime and evenings, graduate, undergraduate and extension.

NORTH CENTRAL:**AMES, IOWA.**

Iowa State College, Department of Chemistry.

Chemical Microscopy, I. B. JOHNS, 7 hours, 1 term, graduate and undergraduate.

Quantitative Organic Microanalysis. I. B. JOHNS. 7 hours. 1 term. graduate.

APPLETON, WISCONSIN.

Institute of Paper Chemistry, Fiber Microscopy Group.

Fiber Microscopy. JOHN H. GRAFF. block course. 3.5 weeks full time. graduate and extension.

COLUMBUS, OHIO.

Ohio State University, Department of Chemistry.

Minor Problems in Chemistry (selections from qualitative and quantitative microanalysis, and from spot tests). W. MACNEVIN. graduates and undergraduates.

DETROIT, MICHIGAN.

Wayne University, Department of Chemistry.

Quantitative Organic Microanalysis. H. B. CUTTER. 10 hours. 1 term. daytime and evenings. graduate, undergraduate and extension.

HIRAM, OHIO.

Hiram College, Department of Chemistry.

Chemical Microscopy. ROBERT K. FOX. hours arranged. 1 term. undergraduate.

W. LAFAYETTE, INDIANA.

Purdue University, Department of Chemistry.

Chemical Microscopy. ED. F. DEGERING. 3 to 9 hours. 1 term. daytime, evenings and Summer. graduate, undergraduate and extension.

Semi-Micro Inorganic Qualitative Analysis (use of spot tests). A. R. MIDDLETON and D. W. PEARCE. 5 to 10 hours. 1 term. daytime only. undergraduate.

Quantitative Micro-Organic Analysis. ED. F. DEGERING. 10 hours. 1 term. daytime and Summer, graduate.

MINNEAPOLIS, MINNESOTA.

University of Minnesota, Department of Chemistry.

Use of the Polarizing Microscope. E. B. SANDELL. 7 hours. 1 term. graduates, undergraduates and extension.

Application of the Microscope in Technical Analysis. E. B. SANDELL. 4 to 7 hours. 1 term, graduate, undergraduate and extension.

Qualitative Inorganic Microanalysis. E. B. SANDELL. 7 hours. 1 term. graduate, undergraduate and extension.

Quantitative Inorganic Microanalysis. E. B. SANDELL. 7 hours. 1 term. graduate, undergraduate and extension.

Quantitative Organic Semi-Microanalysis. W. M. LAUER. 10 hours. one fourth term, graduate and undergraduate.

(All courses given in the daytime only.)

PACIFIC COAST:**BERKELEY, CALIFORNIA.**

University of California, Division of Biochemistry, Medical School.

Microchemical Analysis (chemical microscopy, quantitative inorganic and organic microanalysis), PAUL L. KIRK, 10 to 16 hours, 1 term, daytime, graduates and undergraduates.

FOREST GROVE, OREGON.

Pacific University, Department of Chemistry.

Chemical Microscopy (includes inorganic qualitative microanalysis), FRANCIS T. JONES, 4 to 7 hours, 1 or 2 terms, daytime and evenings, undergraduate and extension.

LOS ANGELES, CALIFORNIA.

University of California at Los Angeles, Department of Chemistry.

Microchemistry (inorganic microanalysis), A. A. BENEDETTI-PICHLER, hours to be arranged, extension, Summer Session 1937.

SEATTLE, WASHINGTON.

University of Washington, Department of Chemistry.

Chemical Microscopy, REX J. ROBINSON, 5 to 10 hours, 2 terms, graduate and extension.

Micro Quantitative Analysis (organic), REX J. ROBINSON, 9 to 12 hours, 1 term, graduate and extension.

It is understood that courses on chemical microscopy or microanalysis are given in the following institutions, but no official information has been received:

Alabama Polytechnic Institute

Carnegie Institute of Technology

Columbia University, College of Physicians and Surgeons

Duke University

Pennsylvania State College

University of Buffalo

University of Chicago

University of Illinois

University of Maryland

University of Pittsburgh

University of Virginia

University of Wisconsin

Directors of courses which are not listed, are requested to communicate with Dr. FRANK SCHNEIDER, Department of Chemistry, Rutgers University, New Brunswick, N. J.; or with the *English Editor* of this journal.

B.-PICHLER.

Sofern analoge Unterrichtsmöglichkeit an anderen Orten besteht, ist die Schriftleitung nach diesbezüglicher Verständigung gern bereit, Ankündigungen an gleicher Stelle bekanntzugeben.

BÜCHERSCHAU.

Lehrbuch der organischen Chemie. Von Prof. Dr. PAUL KARRER 5. Auflage. Mit 6 Abb., XXIII, 973 S. 4^o. Verlag G. Thieme, Leipzig, 1937. Preis geheftet RM. 34.—, gebunden RM. 36.—.

Dieses ausgezeichnete Lehrbuch der organischen Chemie, welches mit einem Umfang von 973 Seiten gleichzeitig eines der umfassendsten Lehrbücher auf diesem Gebiete darstellt, ist nun in der fünften Auflage erschienen, nachdem die vierte Auflage vor etwas über einem Jahre herausgebracht wurde. Die gut gewählte, übersichtliche Einteilung des Stoffes wurde unverändert beibehalten und wie bei allen bisher erschienenen Neuauflagen dem letzten Stande der wissenschaftlichen Forschung Rechnung getragen, so daß in dieser Auflage die neue Literatur bis Ende 1936 berücksichtigt erscheint. Im besonderen haben in dieser Auflage einige Gruppen der Naturstoffe, wie Sterine, Saponine, Hormone, Vitamine und Cofermente eine teilweise Neubearbeitung erfahren; der Abschnitt über Alkaloide wurde durch ein neu eingefügtes Kapitel über Carbolin-Alkaloide (Harminalkaloide, Yohimbin, Evodiamin, Rutaecarpin, Vasicin) erweitert. Das Buch bringt auch eine Reihe von Tabellen, die eine sehr gute Übersicht zu einzelnen Kapiteln des Werkes bilden und geeignet sind, das Verständnis zu vertiefen. Auch dieser Abschnitt wurde durch die Aufnahme von Isomerentabellen ergänzt, welche es gestatten, sich rasch über die Isomerenzahl zahlreicher organischer Verbindungen zu orientieren, eine Neuerung, die sicherlich begrüßt werden wird.

KARRERS Lehrbuch der organischen Chemie hat innerhalb einer Zeitspanne von 9½ Jahren fünf Auflagen erfahren, was wohl der allerbeste Beweis ist, welcher Beliebtheit sich dieses Werk erfreut und wie gut es in Fachkreisen eingeführt ist. Mit Rücksicht auf die eingehende, durch zahlreiche Formelbilder ergänzte Behandlung, welche alle Kapitel der organischen Chemie erfahren und der schon früher erwähnten genauen Berücksichtigung des Standes der wissenschaftlichen Literatur, wird dieses Werk nicht nur als Lehrbuch, sondern auch als Nachschlagewerk ausgezeichnete Dienste leisten. A. FRIEDRICH, Wien.

Handbuch der präparativen Chemie. Hrsg. von Prof. Dr. LUDWIG VANINO. II. Band: Organischer Teil. 3. Auflage, mit 27 Abb. IV, 887 S. Gr. 8^o. Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart. 1937. Preis geheftet RM. 45.—, gebunden RM. 48.—.

Das Erscheinen der dritten Auflage von VANINOS Handbuch der präparativen Chemie wird allseits begrüßt werden, ist doch dieses Buch durch die zweckmäßig geschaffene Auswahl des Stoffes und die sorgfältigen Angaben zur Darstellung organischer Präparate überall geschätzt. In der neu erschienenen dritten Auflage sind weit über 1000 organische Präparate aufgenommen, deren Darstellungsmethoden eingehend beschrieben werden. Für viele Präparate konnten neue, verbesserte Arbeitsvorschriften gebracht werden, außerdem wurde auch ein Austausch bei der Auswahl der Präparate vollzogen. Organische Verbindungen, die zu sehr abseits vom allgemeinen Interesse liegen,

wurden weggelassen, dafür an ihrer Stelle Präparate aufgenommen, die für weite Kreise der Chemiker von Bedeutung sind. Die Vorschriften zur Darstellung von Präparaten, welche besondere Apparaturen erfordern, wurden durch klare übersichtliche Abbildungen der Apparatur und ihrer Anordnung in vorzüglicher Weise ergänzt. Mit Ausnahme der allereinfachsten organischen Verbindungen, wurde bei jedem Präparate die Strukturformel in schöner Zeichnung gebracht, wie überhaupt die vorzügliche Ausstattung des Buches hervorzuheben ist. Ferner finden sich bei jedem der beschriebenen Präparate Angaben der wichtigen physikalischen und chemischen Daten, wie Aussehen, Schmelzpunkt, Siedepunkt, Löslichkeit, Kristallisationsvermögen, Fällbarkeit, sowie auch spezielle Angaben über bemerkenswertes, chemisches Verhalten.

Zusammenfassend kann die dritte Auflage dieses Werkes als ein gelungener Fortschritt bezeichnet werden und es ist nur zu wünschen, daß dieses, für den präparativen Chemiker so wertvolle Buch, sich weitere Freunde erwirbt.

A. FRIEDRICH, Wien.

Stufenphotometrische Trinkwasseranalyse. Von R. N. Dr., M. U. Dr. CARL URBACH. Mit 39 Abb. und 51 Tabellen, VIII, 204 S. Gr. 8°. Verlag Emil Haim & Co., Wien und Leipzig, 1937 (Monographien aus dem Gesamtgebiete der Mikrochemie). Preis geh. RM 13.20, geb. RM 15.—.

Die Sammlung „Monographien aus dem Gesamtgebiete der Mikrochemie“ ist durch die „Stufenphotometrische Trinkwasseranalyse“ um ein wertvolles Werk bereichert worden. CARL URBACH hat mit seiner Arbeit dem Praktiker auf dem Gebiete der Trinkwasser-Untersuchung ein Hilfsbuch an die Hand gegeben, das von allen Fachleuten gerne begrüßt werden wird. Dem Verfasser ist der Versuch gelungen, den chemischen Teil der Trinkwasseruntersuchung nahezu gänzlich auf stufenphotometrische Methoden aufzubauen.

Nach einer kurzen, aber doch genauen Schilderung des Pulfrich-Photometers werden die Grundlagen der Meßtechnik und die vielfältige Verwendungsmöglichkeit des Stufenphotometers in anschaulicher Weise erörtert. Der zweite Teil des Buches bringt die genaue Beschreibung aller für die hygienische Beurteilung von Trinkwasservorkommen notwendigen chemischen Untersuchungsverfahren. Besonders wertvoll ist die strenge Auswahl der in der Praxis wirklich brauchbaren kolorimetrischen Methoden, die auf stufenphotometrische Grundlage gestellt werden. Die Mehrzahl der Verfahren sind vom Verfasser selbst ausgearbeitet worden; auch die übernommenen Methoden sind gründlich durchgearbeitet und können unmittelbar in der Praxis angewendet werden. Die knappe und doch klare Diktion, die Angabe der Fehlergrenzen und das jedem Verfahren beigegebene Reagenzienverzeichnis erleichtert das Arbeiten in hohem Maße.

Bei der Anwendung der beschriebenen Verfahren in der Praxis fällt die dadurch erzielte Zeitersparnis besonders angenehm auf. Die umfangreichen beigegebenen Tabellen erleichtern die schnelle Umrechnung der abgelesenen Werte. Allerdings wäre es wünschenswert, daß bei den Tabellen unmittelbar die Ionenkonzentration abgelesen werden könnte, da gegenwärtig die Angabe

der Untersuchungsergebnisse in den Zertifikaten wohl nur mehr in Ionenkonzentrationen erfolgt.

Die genauen Arbeitsvorschriften gestatten die Anwendung der Verfahren auch für den physikalisch-chemisch weniger Vorgebildeten. Die in knappen Worten gebrachte Auswertung der Untersuchungsergebnisse bringt auch für den Wasserhygieniker wertvolle Hinweise.

Die gefällige Ausstattung des Buches, die sorgfältige Bild- und Kurvenzeichnung und nicht zuletzt die schöne und übersichtliche Anordnung der Tabellen lassen auch auf eine verständnisvolle Mitarbeit des Verlages schließen.

J. GANGL, Wien.

Lehrbuch der anorganischen Chemie für Studierende an Universitäten und technischen Hochschulen. Von A. F. HOLLEMAN. 21., verbesserte Auflage, bearbeitet von E. H. BÜCHNER. Mit 85 Abb. und 1 Spektraltafel, XII, 507, gr. 8°. Verlag W. de Gruyter, Berlin, 1937, Gebunden RM 14.—.

Zu den bekanntesten Lehrbüchern der Chemie gehören die beiden Lehrbücher der organischen und anorganischen Chemie von HOLLEMAN. Nun ist die 21. Auflage des Lehrbuches für anorganische Chemie, bearbeitet von Dr. E. H. BÜCHNER erschienen und erbringt wieder den Beweis, daß alle Mühe und Sorgfalt aufgewendet wurde, um den ausgezeichneten Ruf dieses Buches auch in der neuen Auflage zu rechtfertigen. Da es sich um ein einführendes Lehrbuch handelt, wurde auch in der neuen Auflage die bereits bewährte Einteilung des Stoffes beibehalten und wie bisher physikalische Betrachtungen, die zum Verständnis des Tatsachenmaterials nötig sind, eingefügt. Den neuen Fortschritten der Physik Rechnung tragend, mußten einige Abschnitte des Buches vollständig umgearbeitet bzw. neu aufgenommen werden. Hierher gehören die Abschnitte über Atombau, Molekülbau, Atomkern und die künstliche Radioaktivität, die aktivierten Zustände der Moleküle, Silikate, schließlich Elektrochemie und die Flamme, welche beide letzteren Abschnitte vollkommen neu geschrieben wurden. Es sei besonders bemerkt, daß gerade diese Abschnitte, welche in das Gebiet der physikalischen Chemie fallen und für den Anfänger besondere Schwierigkeiten bieten, in geradezu vorbildlicher Weise klar und leichtfaßlich gebracht werden.

Seitens des Verlages wurde für eine sehr schöne Ausstattung gesorgt und so kann die 21. Auflage des Lehrbuches, die auf einem Umfang von rund 500 Seiten das ganze Gebiet der anorganischen Chemie eingehend behandelt und ein umfassendes Wissen vermittelt, nur allerbestens empfohlen werden.

O. WATZLAWEK, Wien.

Vorschriften zur Darstellung chemischer, pharmazeutischer und photochemischer Präparate. Band I: Anorganisch-chemische Präparate. Von Prof. Dr. C. A. ROJAHN. Hrsg. von der Deutschen Apothekerschaft, Akademie für pharmazeutische Fortbildung. 180 S. 8°. Deutscher Apotheker-Verlag, Berlin, 1936. Preis gebunden RM. 7.80.

Das vorliegende Büchlein stellt eine Zusammenfassung und zum Teil auch Erweiterung der vom Verfasser in den letzten Jahren in der Deutschen Apothe-

kerzeitung veröffentlichten Vorschriften zur Darstellung anorganisch-chemischer Präparate dar. Es ist in erster Linie für den Studierenden der Pharmazie bestimmt, soll aber auch den Apotheker in der Praxis in die Lage versetzen, den einen oder anderen Stoff, der seltener und nur in kleinerer Menge benötigt wird, sich selbst herzustellen. Dementsprechend wurde auch die Auswahl der Präparate getroffen und vor allem die Arzneistoffe und Reagentien des D. A. B. und des Ergänzungsbuches berücksichtigt. Daneben wurden noch Präparate aufgenommen, die als Ausgangs- bzw. Hilfsstoffe zur Herstellung derselben dienen können. Die Anordnung des Stoffes erfolgte nach dem periodischen System. Die einzelnen Arbeitsvorschriften wurden im Laboratorium des Verfassers erprobt, wenn nötig abgeändert, und sind in klarer und eingehender Form abgefaßt, sodaß sie auch dem Anfänger und den in der präparativen Chemie weniger Erfahrenen sicher zum erstrebten Ziele führen. Bei jedem einzelnen Präparat werden in übersichtlicher Form neben der Vorschrift zur Herstellung seine Eigenschaften, die Reaktionsgleichung, die benötigten Ausgangsstoffe und Geräte, die Arbeitszeit und die erzielbare Ausbeute angeführt. Weiters sind Hinweise zur Prüfung nach dem D. A. B. und Literaturnachweise angegeben. Den Abschluß des Büchleins bilden stöchiometrische Berechnungsbeispiele und eine Tabelle, welche die Präparate in sechs Gruppen nach dem Grade ihrer Schwierigkeit einteilt und so dem Praktikanten Gelegenheit bietet, entsprechend seinem Können die richtige Auswahl zu treffen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß das Büchlein durch die glücklich getroffene Auswahl des Stoffes und dessen klare und übersichtliche Darstellung seinem Zweck vollkommen gerecht wird und jedem Chemiepraktikanten, ob Pharmazeut oder reiner Chemiker ein wertvoller Wegbereiter sein wird.

OTTO WATZLAWEK, Wien.

Dechema-Monographien, Band 9. Herausgegeben von der DECHEMA Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen E. V. Mit 99 Abbildungen und 3 Tabellen im Text. 170 Seiten. 8°. Verlag Chemie G.m.b.H., Berlin 1937. Gesenkter Auslandspreis geheftet RM 4.80.

Dieser Band enthält die Monographien Nr. 81—88. Drei dieser Monographien sind gewidmet dem Thema: „Forschung auf dem Gebiete des chemischen Apparatewesens“, vier dem Thema: „Elektrowärme in der chemischen Technik“, und eine weitere Abhandlung behandelt die Frage der „Gasausscheidung als Ursache des Filtereffektes“. Die sieben Abhandlungen zu den ersten beiden Themen wurden in Form von Vorträgen auf der 10. Hauptversammlung der DECHEMA in München 1936 der Öffentlichkeit erstmalig zur Verfügung gestellt, während es sich bei der letzten Abhandlung um eine Arbeit von W. MEHNER handelt, die mit Unterstützung der DECHEMA im Institut für Apparatebau an der Technischen Hochschule Karlsruhe, Professor Dr. KIRSCHBAUM, ausgeführt wurde.

Der erste Teil, „Forschung auf dem Gebiete des chemischen Apparatewesens“, enthält die Abhandlungen von P. DUDEN: „10 Jahre DECHEMA, Gemeinschaftsarbeit zwischen Chemiker und Ingenieur“, O. FUCHS: „Extraktion von Flüssig-

keiten und Dämpfen mit Flüssigkeiten“, FR. PROCKAT: „Physikalische Grundlagen, Probleme und derzeitiger Stand der Filtration“. Der zweite Teil, „Elektrowärme in der chemischen Technik“, enthält die Abhandlungen von R. GROSS: „Problem und derzeitiger Stand der Anwendung der Elektrowärme in der chemischen Industrie“, W. HESSENBRUCH: „Auswahl der Werkstoffe für elektrische Wärmeerzeugung“, O. MEYER: „Elektrisches Regeln der Temperatur“, A. v. BEAULIEU MARCONNAY: „Die elektrische Außen- und Innenheizung von Geräten aus geschmolzenem Quarz, unter besonderer Berücksichtigung der Innenheizung durch Tauchsieder“. Der dritte Teil wird gebildet von der Abhandlung W. MEHNER: „Gasausscheidung als Ursache des Filtereffektes“.

Ein Gesamtverzeichnis aller in den bisherigen Bänden 1—9 erschienenen Dechema-Monographien beschließt das Werk.

VARIA.

Ausbildung des Chemie-Ingenieurs: Diese Frage steht seit vielen Jahren zur Diskussion und erfordert mehr denn je die Aufmerksamkeit der Fachwelt. Die DECHEMA hat dieser Frage schon seit vielen Jahren ihre ganze Aufmerksamkeit geschenkt und es nun unternommen, einige Beiträge, die auf diesem Gebiete zunächst auf ihre Anregung in der „Chemischen Fabrik“ erschienen und deren Erörterung dann auch in weiteren Kreisen anlässlich des I. Internationalen Chemie-Ingenieur-Kongresses in London 1936 ihre Fortsetzung fand, als Sonderdruck zusammenzufassen. Dieser Sonderdruck von 66 Seiten steht allen Interessenten gegen Einsendung des Portos von 0.25 RM in Briefmarken (Ausland 1 internationalen Antwortschein), soweit die Auflage reicht, kostenlos zur Verfügung.

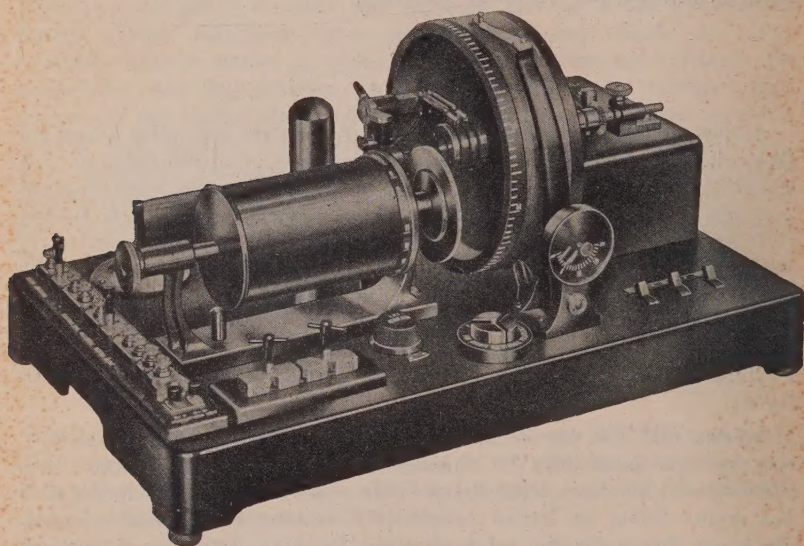
Achema VIII. Die vom 2.—11. Juli 1937 in Frankfurt a. M. zur Durchführung gelangte Ausstellung für chemisches Apparatewesen, die Achema VIII, gestaltete sich zu einem beispiellosen Erfolg, wie er in dieser Steigerung nach dem großen Erfolg der letzten Achema in Köln kaum erhofft werden konnte. Als bester Beweis für das außerordentliche Interesse, das dieser Ausstellung vom In- und Ausland entgegengebracht wurde, mag wohl die Tatsache gelten, daß die Zahl der Besucher 100.000 überstieg, was gegenüber der vorigen Achema eine Steigerung von über 100% bedeutet. So hat die Achema VIII als führende Vermittlerin technischen Fortschritts alle Erwartungen der Fachwelt weit übertroffen.

ACHEMA IX, Ausstellung für chemisches Apparatewesen, 1940. Die nächste ACHEMA, die ACHEMA IX, wird aller Voraussicht nach 1940 — der Ort ist noch nicht endgültig bestimmt — wiederum anlässlich einer großen Zahl Hauptversammlungen der in der Fachgruppe Chemie zusammengeschlossener wissenschaftlicher Vereine und Verbände und des Reichstreffens der Deutschen Chemiker stattfinden. Zu gleicher Zeit wird auch in Deutschland der 2. International Chemical Engineering Congress als Teilkonferenz der Weltkraftkonferenz durchgeführt werden.

Dr. V. & J. NEJEDLÝ
ERZEUGUNG PHYSIKALISCH-CHEMISCHER APPARATE
PRAHA XIX., Vokovice Husova, tř. 76,
TSCHECHOSLOWAKEI.

POLAROGRAPH

Einzig, vom Erfinder, Prof. J. HEYROVSKÝ, autorisierte und beaufsichtigte Konstruktion.



Ein Apparat zum automatischen Registrieren von allerlei Stromkurven, namentlich von Stromspannungs-Kurven für die mikro-elektro-analytische Methode mittels der tropfenden Quecksilberkathode.

Die über 200 bisher in der Weltliteratur erschienenen polarographischen Arbeiten wurden alle mit Nejedly-Polarographen ausgeführt.

 Vor Nachahmungen, wie solche in letzter Zeit unter verschiedenen ähnlich lautenden Namen auf den Markt gebracht werden, wird gewarnt. 